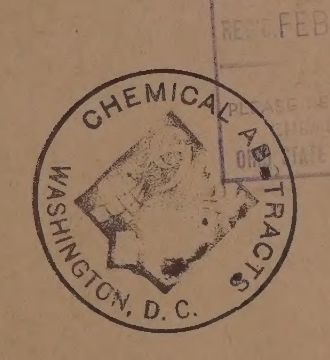
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



11
НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон: В 5-00-11 доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Т-11354 Подписано к печати 17/XI 1959 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$ Бум. л. 6
Печ. л. 16,44 Уч.-изд. л. 18,7 Тираж 3225 экз. Заказ 2250

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. В. НИКОЛАЕВ

НЕКОТОРЫЕ ЗАДАЧИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СЕМИЛЕТНИЙ ПЕРИОД 1959—1965 гг.

В последний период неорганическая химия блестяще проявила свои разнообразные и большие возможности. Заполнены все пустые места в таблице Менделеева, при этом искомые элементы были синтезированы (Tc, Pm, At, Fr) и только часть их была обнаружена затем в природных продуктах. Для приведения в соответствие с периодическим законом Менделеева свойств синтезированных заурановых элементов (до 102) пришлось принять наличие нового семейства тяжелых редкоземельных элементов (5 *f*-элементы, актиниды). Открыт радиоактивный ряд «вымерших» элементов, начинающийся с Np-237.

Вклад химиков в эту область, пограничную с ядерной физикой, очень значителен — вспомним хотя бы, что такое кардинальное открытие современности, как деление ядер урана было сделано радиохимиками. Использованный здесь классический метод носителей является до сих пор преобладающим, например, при анализе смеси осколочных элементов, при выделении синтезированных ядер из облученных мишеней и др. Прометий был выделен химиками из осколочных растворов с использованием метода хроматографии. Химическое изучение сначала привело к допущению наличия семейства актинидов, а затем подтвердило это построение.

Большие и принципиальные успехи могут быть отмечены в получении сверхчистых веществ для атомных, термоядерных и полупроводниковых целей, а также в глубокой очистке элементов, синтезированных на промышленных атомных установках, от сопровождающих их радиоактивных продуктов. Например, отделение плутония ведется от больших количеств урана и от малых количеств 20 осколочных элементов; в готовом продукте (атомном горючем) остаются настолько малые количества, например осколков деления, что их определение возможно только благодаря большой удельной активности. Этот раздел неорганической химии тесно связан с атомной и термоядерной энергетикой.

Теоретические построения неорганической химии помимо главнейшей опоры — периодического закона — связаны с атомной теорией (учение о химическом индивидууме, строение), термодинамикой (устойчивость и равновесие), а также с учением о скоростях химических реакций (реакционная среда, реакционная способность и др.).

Периодический закон Менделеева обобщает огромный экспериментальный материал и неразрывно связан со строением атома. Учение об атомном ядре и электронных оболочках выросло на благодатной почве закона Менделеева и в свою очередь преобразило его. Заряд ядра определяет порядковый номер элемента в таблице Менделеева, протонно-нейтронное соотношение дает ключ к пониманию атомных весов, возникновению изотопии и связанных с ней аномалий (Te — J и др.).

В настоящее время в распоряжении химика и не без его участия имеются стабильные изотопы ряда элементов. Подробно исследуются как термодинамический, так и кинетический изотопный эффект. Стало возможным изучение и сравнение изотопически чистых соединений.

Сохранение изотопической чистоты уже оказывается важным и для некоторых технологических процессов. Расширение номенклатуры и степени обогащения выпускаемых стабильных изотопов вместе с увеличением производства масс-спектрометров повышенной чувствительности позволит шире и успешнее применять индикаторные методы, особенно для легких элементов. Несомненно, в эту интересную и важную область следует привлечь больше сил.

Усложнение ядра приводит к возникновению радиоактивности у тяжелых элементов; радиоактивные изотопы возникают и у легких ядер при отступлении нейтронно-протонного соотношения от равновесного. Получение, выделение и изучение радиоактивных изотопов всех элементов таблицы Менделеева являются задачей не только ядерной физики и радиохимии, но и коренной неорганической химии. Это слияние радиохимии с неорганической химией очень характерно для современного развития обеих наук. Ядерная химия (радиохимическое изучение ядерных превращений) также использует весь арсенал знаний неорганической химии. В этой области достигнуты большие успехи, особенно в работе с очень малыми количествами вещества, исчисляемыми не весом, а числом атомов. Очевидно, что эти важные области, лежащие на грани ядерной физики и химии, привлекут заметное число исследователей. Необходимо резко увеличить число горячих лабораторий, которых пока недостаточно.

Видимо, у большинства химиков будет по-прежнему превалировать интерес к процессам, связанным с электронными оболочками атома, особенно к учению о валентности и о химической связи. Большое внимание следует уделить расширению исследований в области квантовой химии. Интересные результаты возможно ожидать от изучения химической связи у переходных, 4 *f*- и 5 *f*-элементов, а также от дальнейшего развития учения о кристаллическом поле.

Атомная теория в значительной мере вытекла из материала химии, в частности, из закона постоянства состава, рациональных соотношений объемов реагирующих газов и т. д. Валентность, реализованная в рамках атомной теории, привела к учению о химическом строении. Предельная простота законов этой области ныне несколько усложнилась: так, при обсуждении закона постоянства состава следует учитывать дефектные структуры кристаллов, где «дырки» заменяют ионы. Кроме того, геометрические мотивы некоторых кристаллических структур приводят к появлению «дробных» индексов и т. д.

Определение строения чисто химическими методами является совершенно правомерным и, несомненно, будет широко применяться. Но следует учесть, что в настоящее время рентгеноструктурный анализ может сравняться с химическим методом по скорости, если широко использовать быстродействующие счетные машины. Вместе с тем данные по структуре кристаллов нужно рассматривать как эксперимент, не содержащий в своем толковании почти никаких произвольных допущений. Поэтому нужно всячески развивать кристаллохимические исследования.

В Институте неорганической химии Сибирского отделения АН СССР специально создается такой центр, который будет обеспечен объектами для изучения съемочной и счетной аппаратурой. Намечается поставить работы по получению монокристаллов, в частности трудно растворимых веществ, а также по широкому изучению физических свойств (оптические, магнитные, радиоспектроскопия и др.). Эти данные важны для характеристики типа связи.

В Геологическом отделении АН СССР успешно ведутся очень ценные работы по изучению структур силикатов; при использовании счетных машин рядом действующих структурных лабораторий (ИОНХ, Институт имени Карпова и др.) можно ожидать, что Советский Союз и по коли-

честву изученных структур в течение семилетия займет подобающее ему место в мировой науке. Следует также всячески поддержать и развить работы по изучению структур жидкостей и растворов. Этому направлению у нас, к сожалению, придается меньшее значение, чем оно заслуживает. Необходимо резко увеличить число нейтронографических исследований. Приступлено к изданию специального журнала «Структурная химия».

В области термохимии и термодинамики неорганических систем предстоит сделать еще очень многое. Так, совсем недавно пришлось заново определить основные термохимические и термодинамические константы для хлоридов молибдена и вольфрама. Для более редких элементов соответствующих данных имеется совсем мало. Между тем эти сведения относятся к таким кардинальным свойствам, как устойчивость для индивидуальных веществ и равновесие для систем. Насколько изучение устойчивости, в частности термической, важно само по себе, можно видеть из следующего примера. При изучении термической устойчивости хлораммиакатов платины, палладия и др. оказалось, что большинство этих типичных комплексных соединений — эндотермичны. Выделяя энергию, они переходят в другие соединения комплексного характера и образуют закономерный ряд устойчивости, который в некоторой мере аналогичен ряду напряжения; так, предыдущий член ряда устойчивости может перейти в последующий, но не наоборот. Наиболее прочным является транс-мономер $\left[\begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ NH_3 & Pt & Cl \end{matrix}\right]$ и в него переходят в конце концов многие хлораммиакаты платины. Рассмотрение этого ряда приводит к интересным положениям и для теории комплексных соединений.

Изучение равновесий более трудоемко, чем определение устойчивости, поэтому в этой области имеется неограниченное поле для деятельности. Положение усложняется, однако, тем, что большинство природных и производственных процессов охватывается минимально четверными, а часто даже пятикомпонентными системами. Показательно, что и после классических работ Вант-Гоффа морская система (пятерная — Cl^-, SO_4^{2-}, Na^+, Mg^{2+}, K^+, H_2O) интенсивно изучается во многих странах уже более пятидесяти лет и очень далека от исчерпания.

Следует учесть также, что в промышленный круговорот прочно вошли многие редкие элементы. Поэтому изучение устойчивости и равновесий потребует больших затрат труда и сил. Необходимо заранее наметить кардинальные мероприятия для обеспечения потребностей науки и практики термохимическими, термодинамическими исследованиями, а также данными по устойчивости и равновесиям.

Председатель Государственного комитета Совета министров СССР по химии В. С. Федоров обратился к президенту АН СССР академику А. Н. Несмеянову по поводу затруднений, испытываемых химической промышленностью при проектировании в связи с отсутствием сведений по физическим и химическим свойствам многих соединений, особенно органических. Был поставлен вопрос о создании Института по измерению констант, типа американского бюро стандартов. Несомненно, вся химическая общественность поддержит это важное начинание и будет сделано все, чтобы его реализовать в пределах семилетия.

Помимо термохимических и термодинамических констант подлежат определению с достаточно высокой точностью температуры переходов, упругости пара, растворимость и т. д. Необходимы также оптические, спектральные, электрохимические и другие исследования. Равновесия, помимо ИОНХ и ряда институтов промышленности, будут также изучаться во вновь организуемом Институте неорганической химии Сибирского Отделения АН СССР; намечается также вести и некоторые исследования, о которых шла речь выше.

В области кинетики и реакционной способности неорганических си-

стем следует продолжить и развить изучение изотопного обмена и его скорости, особенно для комплексных соединений. Было бы важно установить зависимости между скоростью изотопного обмена и реакционной способностью различных групп в молекуле. Среди кинетических исследований специально следует выделить изучение скорости окислительно-восстановительных процессов. Уже отмечена связь скорости реакций этого типа с числом переходящих электронов, а также с наличием или отсутствием изменения строения реагирующих веществ. Хотя это построение открывает большие перспективы как для теории, так и для производства, однако работ в этой области явно недостаточно.

Важные области неорганической химии, такие как разделение лантанидов и актинидов, развились в последние годы в связи с применением новых сред. Так, неводные растворы, в частности экстракция органическими растворителями, стали широко применяться при исследованиях и в неорганической технологии. Расплавленные соли и металлы как растворители используются, например, для рафинирования лантана, отделения плутония от урана и осколков деления и т. д. О масштабе работ, проделанных за последнее время в данной области, можно судить по одной цифре — было испытано более пятисот органических растворителей для экстракции урана. Со всей остротой встает принципиальный вопрос о теоретических основах подбора растворителей (органические соединения, соли, металлы, сжиженные газы и др.) для разных классов неорганических веществ. Видимо, удалось найти подход с акцепторно-донорной точки зрения к рациональному подбору одного класса экстрагентов (фосфорорганических соединений) для азотнокислых и других солей некоторых металлов.

Эти представления возникли на основе изучения экстракционной способности для растворителей, у которых последовательно изменялось строение, именно: $(RO)_3P = O$; $(RO)_2RP = O$; $ROR_2P = O$; $R_3P = O$. Оказалось, что экстракционная способность растет в этом ряду слева направо. Это заставило предположить, что связь с извлекаемым веществом осуществляется через оксидный, а не эфирный кислород экстрагента. Специально проведенное изучение инфракрасных спектров подтвердило сделанное допущение — при введении соли наблюдено смещение максимума поглощения только для связи $P{=}O$. Другие группы молекулы тем в большей степени способствуют экстракции, чем больше проявляются их донорные свойства.

Следует отметить, что растворы были и остаются одним из основных объектов химии в целом, в том числе и неорганической. Увеличилось число классов веществ, служащих растворителями, изменился теоретический подход, расширились области практического использования разных сред, в частности неводных. Необходимо всячески поощрять и развивать работы в этой важной области, выделив их в специальную проблему.

В заключение этого раздела необходимо остановиться на очень важной закономерности Черняева (транс-влияние); она сыграла уже большую роль в получении и изучении многих классов соединений платиновых металлов. Закономерность Черняева относится к тому же типу обобщений, как и правило Лешателье-Брауна, в частности, позволяет предвидеть направление химических превращений на основе строения исходного и промежуточных веществ. Объяснение этого важного достижения неорганической химии только начато: требуемые этим правилом превращения обычно происходят в твердом состоянии с выделением энергии. Структурно транс-влияние проявляется в уменьшении расстояния от центрального атома при транс-положении некоторых активных групп. Совершенно необходимо испытать применимость этой закономерности для разных центральных атомов, в частности неплатиновой группы.

Описательная неорганическая химия. Материал описательной неорганической химии очень велик. Возьмем к примеру первый объект неорганической химии — простые тела; среди них большинство является металлами, и металловедение, а также металлургия настолько разрослись, что стали самостоятельными обширными областями науки. Все же чистые простые тела независимо от их природы всегда будут описываться в неорганической химии. При этом систематизация простых тел, конечно, является важной обязанностью химиков-неоргаников, равно как кристаллохимиков, металловедов и пр. Важный вопрос данной области — это изучение полиморфизма простых тел; в основном он относится к неорганической химии, но некоторые, особенно сложные вопросы изучаются совместно с кристаллографами (например, приготовление алмазов) или физиками (полиморфные разности фосфора, гелия и др.). Здесь следует отметить, что заметная часть алмазов ныне получается искусственно.

У нас мало изучаются $p - v - T$-диаграммы простых тел и неорганических соединений, особенно при высоких и сверхвысоких давлениях; это положение следует изменить в самое ближайшее время. Как известно, многие неметаллы (B, Si, Se и др.) получили новое важное применение в качестве полупроводников (см. ниже).

Академик Черняев считает, что каждый элемент может быть полноценным объектом изучения для целого института. Действительно, число вопросов, нуждающихся в освещении, для любого элемента очень и очень велико, и материал никогда не будет исчерпан. Следует также учитывать, что бесполезными оказываются только те работы, которые плохо выполнены. Изученные у нас в Союзе в двадцатых годах политермы растворимости, уд. весов и других свойств водных систем с $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ и ZnJ_2 не имели до последнего времени практического применения; ныне же они являются основой для проектирования прозрачных и дешевых защитных жидкостных окон горячих шкафов в радиохимических лабораториях (плотность растворов этих солей доходит до 2 *г/см*^{3}). Не оставляя без изучения ни одного элемента, вероятно, следует в пределах семилетия на определенные их группы обратить особое внимание. В качестве критерия естественно избрать обеспечение в максимальной степени прогресса техники, т. е. новых и ведущих ее областей; к ним следует отнести следующие: а) атомную промышленность и энергетику; б) полупроводниковые материалы; в) неорганические полимеры; г) некоторые редкие элементы.

Атомная промышленность и энергетика. Прежде всего, конечно, детально должна изучаться химия элементов, ядра которых способны делиться или же могут участвовать в термоядерных реакциях. Сюда относится семейство актинидов, а также водород, литий и др. Американцы склонны преувеличивать свои познания по химии, например плутония. Так, они часто заявляют, что химия плутония им известна лучше, чем натрия. Между тем, почти совсем отсутствуют сведения по водным и неводным равновесным системам, по растворимости трудно растворимых соединений, температурам переходов, упругостям пара и т. д.; еще меньше имеется термохимических и термодинамических данных. Если же обратиться, например, к химии протактиния, играющего важную роль при получении урана—233, то тут столько пробелов, что правильнее говорить о том, что надлежит еще изучить.

Для важного процесса отделения атомного горючего от осколков следует хорошо знать химические особенности элементов от цинка до гадолиния. Бóльшая часть активности осколков связана с редкоземельными элементами, между тем химически они еще очень мало изучены; необходимый объем работ здесь громаден. При очистке тория и урана перед облучением в котлах приходится особое внимание обращать опять на те же редкоземельные элементы, а также на бор, кадмий и некоторые другие, ядра которых имеют большое сечение захвата медленных нейтронов.

Для атомной техники (замедлители, конструктивные материалы и др.) специфический интерес представляют бериллий, углерод, графит и цирконий (без гафния). Таким образом, атомная промышленность и ядерная энергетика заинтересованы в детальном знании химии более пятидесяти элементов. Необходимый уровень знаний должен гарантировать отделение ряда элементов до содержания $1:10^6$ и даже менее. Поэтому радиохимики и неорганики должны неустанно и много трудиться, чтобы не задержать прогресса в этой важнейшей области современной техники.

Полупроводниковые материалы. По поводу полупроводниковых материалов писалось и говорилось достаточно. Поэтому можно ограничиться, как мне кажется, очень удачным заявлением академика Иоффе: «Перед химией и физикой возникла настоятельная задача совместными усилиями создать новую область соединений с полупроводниковыми свойствами и изучить их в широком интервале температур, создать теорию, обобщающую опыт изучения этих соединений»... «Во весь рост встала задача не только изучения полупроводников и их свойств, но и такого овладения ими, которое позволило бы для каждой технической области — а их накопилось не менее 20 — сознательно выбрать оптимальные условия. *Необходимо установить связь электрических, тепловых, оптических и магнитных свойств полупроводников с их химическим составом и кристаллической решеткой. Необходимо более глубоко изучить влияние различных примесей и отступлений от стехиометрического состава»* (курсив мой, А.Н.).

Как видно, предложенная выше широкая программа систематического изучения свойств неорганических веществ и их кристаллической структуры может быть очень легко распространена и на полупроводниковые материалы. Это еще раз подтверждает правильность и своевременность этих положений.

Элементы и классы соединений, нужные для этих целей, приблизительно следующие: а) простые тела (металлы, например серое олово; неметаллы, см. выше); некоторые сплавы, включая металлические соединения (бертоллиды и дальтониды); б) нитриды, окислы, сульфиды, селениды и теллуриды; в) ионные кристаллы типа NaCl; г) растворы, например металлического натрия и калия в жидком аммиаке.

В пределах этой статьи едва ли следует обосновывать конкретные объекты. Хотелось бы отметить два обстоятельства. Первое — это выявившаяся нужда в изучении равновесных систем, где полупроводниковые константы будут играть роль свойства. Второе — это обязательность работы с материалами очень высокой чистоты. Поэтому очистка исходных веществ должна быть детально изучена с использованием разнообразных методов (экстракция, перегонка, зонная плавка и образование монокристаллов). Интересно, что важное для полупроводников свойство — электропроводность — может быть критерием чистоты.

Неорганические полимерные материалы. При ближайшем участии химиков-неоргаников получаются такие «эталонные» материалы, как металлы и сплавы, фарфор, стекло, фаянс и др. Было бы неправильно хотя бы в малейшей степени остановить их совершенствование. Например, всячески следует поощрять дальнейшие работы по металлическому титану (ковкому), неорганическим пеноматериалам, стекловолокну и т. д. Следует также учитывать, что, например, электропроводные, тугоплавкие, твердые и сверхтвердые материалы, а также дешевые силикатные изделия, как кирпич, цемент, гончарные товары и другие, трудно будет заменить органическими пластиками и полимерами. Интересные результаты дает совместное использование органических полимеров и пластиков, например со стекловолокном (стеклопластики). С другой стороны, маловероятно заменить неорганическими материалами хлопок, шерсть, мех или кожу.

В отношении неорганических полимеров еще многое не выяснено.

Так, само определение полимера еще окончательно не сформулировано. Например, едва ли следует алмазы, рубины, топазы и другие монокристаллы считать полимерами, как это делает ряд авторов. Широкое распространение соединений с ионной или полярный связью не способствуют образованию длинных цепей и обеспечивает легкую кристаллизацию (стекла также рассматривают, как полимеры). Действительно, при наличии гомеополярных связей типа Э—Э или Э^1 — Э^2 возникают формы соединений, схожие по свойствам с органическими полимерами. Так, пластическая сера, где реализуются связи S — S, в какой-то мере напоминает каучук. Высокополимер фосфорхлорнитрида $(PNCl_2)_n$ имеет цепи типа $\diagdown \underset{Cl}{\overset{Cl}{P}} \diagup N \diagdown \underset{Cl}{\overset{Cl}{P}} \diagup N \diagdown \underset{Cl}{P} \diagup$ и способен заменять к учук. Низшие его полимеры $(n = 3 - 4)$ обладают кольцевой структурой. Интересны также соединения типа боразола $(B_3N_3H_6)$, алазола $(Al_3N_3H_6)$ и др. Асбестовые материалы представлены амфиболами (кольца Si_8O_{22}) и хризотилом (Si_4O_{11}); кроме магния эти минералы содержат ионы гидроксила, которые ослабляют связи между слоями и делают возможным его расщепление на параллельные волокна. В тальке электронейтральные слои связаны очень слабо, что и определяет хорошую спайность и позволяет использовать этот минерал для смазки. По строению сюда же примыкают слюды, важный тепло- и электроизоляционный материал.

Все эти мотивы кристаллической структуры должны послужить для дальнейших работ по получению неорганических материалов с определенными свойствами, устойчивых при высоких температурах. Асбест, хризотил и слюда уже синтезированы и, как раз, они-то имеют наибольшее практическое значение.

Редкие элементы получили разнообразное применение и часто определяют уровень современной техники. Все это хорошо известно, и, вероятно, достаточно будет указать на важность изучения химии тех элементов, о которых еще не говорилось выше: технеций и рений, рубидий, цезий и франций; галлий, индий и таллий, а также некоторые другие (например, скандий). Следует отметить, что приходится обращать особое внимание на изыскание путей их использования. Так, например, для рубидия (соликамские карналлиты), стронция (лопарит), мышьяка (сернисто-мышьяковые руды) известны очень значительные сырьевые ресурсы, которые с избытком покрывают известные области потребления; тем более детально и всесторонне должны изучаться их соединения. В большинстве случаев обнаруживаются новые свойства и новые, часто очень важные области применения.

* * *

В заключение этого далекого от полноты обзора предстоящих задач неорганической химии на период 1959—1965 гг. следует еще раз указать, что требуются значительные усилия для их успешного разрешения. Кроме расширения ряда существующих институтов необходимо построить новые (Институт неорганической химии Сибирского Отделения АН СССР, Институт редких элементов и Институт по измерению констант), развить сеть горячих лабораторий, рентгеноконструкторные работы довести до удовлетворения потребности в них за счет использования быстро действующих счетных машин, оснастить институты новым современным оборудованием и пр.

Химики-неорганики своим неустанным трудом и новыми принципиальными достижениями должны оправдать то большое внимание, которое наша партия и Советское Правительство уделяют химической науке и промышленности.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения
Академии наук СССР

Поступило
8.VII.1959

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. А. БАЛАНДИН, Л. И. СОВАЛОВА и Т. А. СЛОВОХОТОВА

КИНЕТИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИПЕРИДИНА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ НАД НИКЕЛЕВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

Каталитическая дегидрогенизация циклогексана на металлах восьмой группы широко изучалась и продолжает изучаться как модельная реакция для выяснения важных закономерностей катализа. Известно, что в присутствии никелевых катализаторов дегидрогенизация циклогексана сопровождается в большей или меньшей степени реакцией расщепления с образованием метана. Как показано в работе [1], в присутствии воды в условиях дегидрогенизационного катализа (250—350°) на катализаторе Ni/Al_2O_3 идет также реакция циклогексана с водой (конверсия).

Введение водяных паров (отношение молярных концентраций вода : : углеводород $\omega = 42$) уменьшает скорость реакции дегидрогенизации, причем энергия активации реакции несколько увеличивается, а предэкспоненциальный член уменьшается. Это было истолковано как следствие отравления водой наиболее активных центров дегидрогенизации и уменьшения общей активной поверхности, ведущей эту реакцию. Кинетические характеристики метанного расщепления и реакции с водой близки по величине, что говорит о сходном механизме обеих реакций.

В настоящей работе исследовалась кинетика превращений пиперидина на никелевом катализаторе в присутствии воды и без нее в точно таких же условиях, в которых проводилось исследование с циклогексаном. Кинетика каталитического дегидрирования пиперидина на платине и палладии исследовалась Зелинским и Павловым [2]. Одним из нас совместно с Зелинским было показано [3], что кинетические характеристики этой реакции (ε, k_0) близки к подобным же величинам для дегидрогенизации циклогексана на платине и палладии. Этот факт естественно связать со сходством формы молекул циклогексана и пиперидина, дегидрирующихся на платине, палладии и никеле по секстетному механизму. В настоящей работе впервые изучена кинетика дегидрогенизации, метанообразования и конверсии пиперидина на никелевом катализаторе и сравнено поведение циклогексана и пиперидина в условиях дегидрогенизационного катализа и в условиях реакции с водой на никеле. Для пиперидина мы имели возможность измерять скорость реакции углеобразования. Оказалось, что наблюдается параллелизм между реакциями циклогексана и пиперидина:

(циклогексан) $\rightarrow$ (бензол) $+ 3H_2$; (пиперидин, NH) $\rightarrow$ (пиридин, N) $+ 3H_2$;

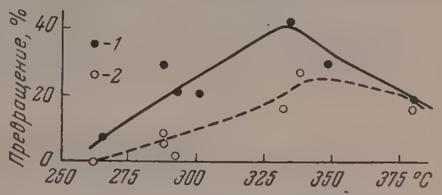
(циклогексан) $+ 3H_2 \rightarrow 6CH_4$; (пиперидин, NH) $+ 3H_2 \rightarrow 5CH_4 + NH_3$;

(циклогексан) $+ 12H_2O \rightarrow 6CO_2 + 18H_2$; (пиперидин, NH) $+ 10H_2O \rightarrow 5CO_2 + NH_3 + 14H_2$;

$$C_6H_{12} \rightarrow 6C + 6H_2; \qquad C_5H_{10}NH \rightarrow 5C + 4H_2 + NH_3;$$

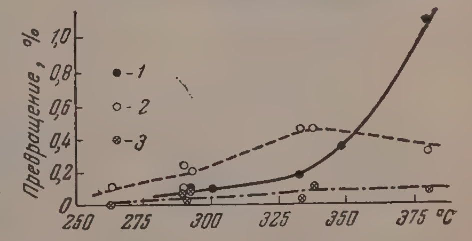
Зависимость скорости всех изученных нами реакций от температуры представлена на фиг. 1—3.

Реакция дегидрогенизации пиперидина замедляется водой. Как с водой, так и без воды скорость этой реакции проходит через максимум вблизи 340°. Полное расщепление молекулы пиперидина в присутствии воды больше такового для чистого пиперидина так же, как это имеет место и для циклогексана [4], хотя соотношение скоростей реакций, по которым идет расщепление, — метанообразования и конверсии, у циклогексана другое. Скорость метанного расщепления пиперидина (азот кольца выделяется в виде аммиака) в присутствии воды до 330—340° приблизительно вдвое выше, чем скорость той же реакции без воды. Однако выше 350° скорость метанообразования без воды резко возрастает и становится выше скорости этой реакции в присутствии воды; последняя выше 340° несколько понижается. Превращение пиперидина по реакции конверсии во всем изученном температурном интервале меньше, чем по всем другим, и составляет примерно 0,1% от пропущенного пиперидина. У циклогексана скорость конверсии совпадает со скоростью метанного расщепления в присутствии воды.



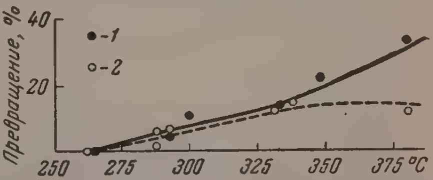
Фиг. 1. Дегидрогенизация пиперидина в отсутствие и в присутствии воды в зависимости от температуры. Превращение в процентах от пропущенного пиперидина:

1 — дегидрогенизация без воды; 2 — дегидрогенизация в присутствии воды



Фиг. 2. Метанное расщепление пиперидина в отсутствие и в присутствии воды и конверсия в зависимости от температуры. Превращение в процентах от пропущенного пиперидина:

1 — метанное расщепление без воды; 2 — метанное расщепление в присутствии воды; 3 — реакция с водой (конверсия)



Фиг. 3. Превращение пиперидина в уголь в отсутствие и в присутствии воды в зависимости от температуры. Превращение в процентах от пропущенного пиперидина

1 — углеобразование без воды; 2 — углеобразование в присутствии воды

Значительная доля пропускаемого пиперидина также претерпевает полное расщепление кольца, сопровождающееся выделением аммиака, но углерод молекулы осаждается в виде углистой пленки на поверхности катализатора. Скорости углеобразования в присутствии воды и без нее до 340° приблизительно одинаковы. Выше этой температуры углеобразование без воды ускоряется сильнее, а с водой — несколько замедляется. Такая же закономерность наблюдалась для углеобразования [5], сопровождающего конверсию этана на никеле. Повышение температуры сверх 340° увеличивает активность катализатора в реакциях полного расщепления. Это обстоятельство, а также отложение угля на поверхности катализатора, видимо и приводит к замедлению реакции дегидрогенизации при температуре выше 340°. Выше этой температуры вода тормо-

зит реакции полного расщепления, а скорости дегидрирования с водой и без воды сближаются.

Как видно из фиг. 1—3, в пределах 260—340°, скорость всех упомянутых реакций монотонно возрастает с температурой. Для этого интервала температур были определены величины k_0 и ε всех протекающих реакций, входящие в уравнение

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{\varepsilon}{2,3RT}. \tag{1}$$

Эти данные сведены в табл. 1.

Энергия активации ε дегидрогенизации пиперидина с введением паров воды увеличивается с 15100 до 17550 *кал/моль*. Таким же образом влияет

Таблица 1

Превращение пиперидина на Ni-катализаторе

Реакция	ε в *кал/моль*	k_0	$\lg k_0$	$a \cdot 10^{-3}$ по формуле (2)
Дегидрогенизация	15 100	$5,76 \cdot 10^8$	8,76	2,23
Дегидрогенизация в присутствии воды	17 550	$4,07 \cdot 10^9$	9,61	2,31
Углеобразование	13 430	$3,02 \cdot 10^7$	7,48	2,31
Углеобразование в присутствии воды	10 650	$4,47 \cdot 10^6$	6,16	2,33
Метанное расщепление	16 030	$7,77 \cdot 10^6$	6,89	2,59
Метанное расщепление в присутствии воды	11 750	$1,62 \cdot 10^5$	5,21	2,61
Конверсия	9 520	$2,82 \cdot 10^3$	3,45	2,47

Таблица 2

Каталитическая дегидрогенизация циклических соединений

Номер по пор.	Вещество	Катализатор	ε	k_0	$a \cdot 10^{-3}$	Ссылка на литературу
1	Циклогексанон	Pt/C	23 710	$1,67 \cdot 10^{11}$	2,32	[6]
2	Декагидронафталин	Pt/абс.	18 990	$7,63 \cdot 10^8$	2,41	[3]
3	Декагидронафталин	Pt/C	18 890	$2,50 \cdot 10^9$	2,25	[3]
4	Циклогексан	Pt/абс.	18 040	$1,07 \cdot 10^9$	2,25	[3]
5	Циклогексан	Pt/C	18 040	$1,07 \cdot 10^9$	2,25	[3]
6	Пиперидин	Pt/абс.	16 250	$6,03 \cdot 10^8$	2,39	[3]
7	Циклогексан	Ni/Al_2O_3	16 225	$1,24 \cdot 10^7$	2,29	[7]
8	Циклогексан	Pd/абс.	15 300	$5,75 \cdot 10^7$	2,26	[3]
9	Циклогексан	Ni/TiO_2	13 700	$3,77 \cdot 10^6$	2,45	[8]
10	Циклогексанол	Pt/C	11 620	$2,14 \cdot 10^6$	2,18	[6]
11	Циклогексан	Ni/абс.	9 700	$1,43 \cdot 10^5$	2,33	[3]
12	Циклогексан	Ni/Al_2O_3	7 076	$2,37 \cdot 10^4$	2,10	[1]
13	Циклогексан в присутствии воды	Ni/Al_2O_3	8 256	$1,28 \cdot 10^4$	2,65	[1]
14	Пиперидин	Ni/Al_2O_3	15 100	$5,76 \cdot 10^8$	2,23	Наст. работа
15	Пиперидин	Ni/Al_2O_3	17 550	$4,07 \cdot 10^9$	2,31	Наст. работа
					Среднее 2,3	

вода и на дегидрогенизацию циклогексана. Энергии активации метанообразования в присутствии воды и конверсии пиперидина близки: 11750 и 9520 *кал/моль*. То же имеет место и для циклогексана, хотя значения энергий активации соответствующих реакций примерно вдвое выше этих значений для пиперидина. Сравнение энергий активации реакций метано-

образования и конверсии циклогексана и пиперидина свидетельствует, с одной стороны, о том, что при адсорбции пиперидина более ослабляются связи между атомами кольца, чем при адсорбции циклогексана. С другой стороны, вода активируется поверхностью никельглиноземного катализатора, видимо, легче, чем водород. Взаимодействием этих влияний и объясняется тот факт, что в присутствии воды снижаются энергетические барьеры реакций метано- и углеобразования у пиперидина, в то время как кольцо циклогексана легче разрывается в присутствии водорода.

Энергия активации углеобразования, так же как и метанообразования, в присутствии воды у пиперидина уменьшается, однако одновременно уменьшается и характеризующий величину активной поверхности предэкспоненциальный член, так что в целом скорость углеобразования остается примерно постоянной. Это говорит о том, что уголь образуется за счет

Таблица 3

Углеобразование пиперидина на Ni-катализаторе

Номер по пор.	Вещество	Катализатор	ε	k_0	$a \cdot 10^{-8}$	Ссылка на литературу
1	Пиперидин	Ni/Al_2O_3	13 430	$3{,}02 \cdot 10^7$	2,31	Наст. работа
2	Пиперидин в присутствии воды	Ni/Al_2O_3	10 650	$4{,}47 \cdot 10^6$	2,33	Наст. работа

Среднее 2,3

Таблица 4

Метанное расщепление на Ni-катализаторе

Номер по пор.	Вещество	Катализатор	ε	k_0	$a \cdot 10^{-8}$	Ссылка на литературу
1	Этан	Ni/кизельгур	14 120	$3{,}79 \cdot 10^5$	2,54	[5]
2	Циклогексан	Ni/Al_2O_3	15 030	$7{,}65 \cdot 10^5$	2,56	[1]
3	Циклогексан в присутствии воды	Ni/Al_2O_3	21 024	$1{,}32 \cdot 10^8$	2,59	[1]
4	Пиперидин	Ni/Al_2O_3	16 030	$7{,}77 \cdot 10^6$	2,59	Наст. работа
5	Пиперидин в присутствии воды	Ni/Al_2O_3	11 750	$1{,}62 \cdot 10^5$	2,61	Наст. работа

Среднее 2,5

взаимодействия органической молекулы с поверхностью катализатора, а наличие посторонних веществ, как вода или водород, влияет мало.

Для большей наглядности при сравнении вновь полученных данных с имеющимся в литературе материалом наши и литературные данные были сгруппированы в табл. 2—5 и для конверсии и дегидрогенизации представлены в виде графиков в координатах ε — lg k_0 (фиг. 4—5). Нумерация точек фиг. 4 соответствует табл. 2 и 3, а фиг. 5 — табл. 5. Как видно из графиков, точки, соответствующие одной реакции родственных веществ на близких по свойствам катализаторах, удовлетворительно укладываются на одну или ряд параллельных прямых. Так, точки, относящиеся к дегидрогенизации циклогексана, циклогексанола, циклогексанона и декагидронафталина на катализаторах платина, палладий и никель на окислах, ложатся на прямую, отсекающую на оси ординат отрезок $b = 1{,}0$. Точки, относящиеся к дегидрогенизации пиперидина, располагаются выше; через них может быть проведена прямая, параллельная первой,

Таблица 5

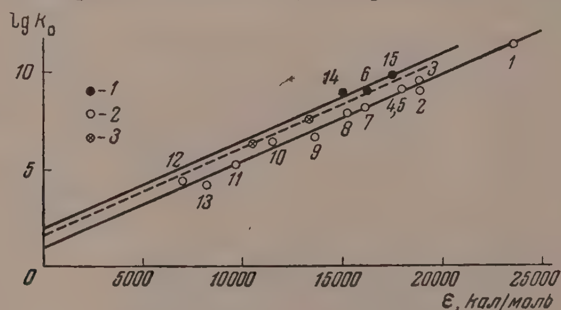
Каталитическая конверсия на Ni-катализаторе

Номер по пор.	Вещество	Катализатор	ε	k_0	$a \cdot 10^{-3}$	Ссылка на литературу
1	Этан	Ni/кизельгур	15 025	$3{,}40 \cdot 10^5$	2,58	[5]
2	Этан	Ni/кизельгур	14 380	$2{,}40 \cdot 10^5$	2,49	[5]
3	Этан	Ni/кизельгур	15 650	$5{,}20 \cdot 10^5$	2,66	[5]
4	Циклогексан	Ni/Al_2O_3	19 240	$2{,}13 \cdot 10^7$	2,49	[1]
5	Пиперидин	Ni/Al_2O_3	9 520	$2{,}82 \cdot 10^3$	2,47	Наст. работа
				Среднее	2,6	

для которой $b = 2{,}0$. Точно так же для метанного расщепления этана и циклогексана $b = 0{,}0$, а для метанного расщепления пиперидина $b = 0{,}7$. В то же время точки, характеризующие конверсию этана, циклогексана и пиперидина, располагаются на одной прямой, для которой $b = -0{,}4$. Для каждой прямой определен тангенс угла наклона a по уравнению (2) [9]:

$$a = \frac{\varepsilon}{\lg k_0 - b}. \tag{2}$$

Таким образом, величина a — одна и та же для одной и той же реакции родственных веществ на близких катализаторах. Для дегидрогенизации шестичленных циклов на металлах $a = 2{,}3$; для метанного расщепления $a = 2{,}6$; для конверсии $a = 2{,}5$; для углеобразования $a = 2{,}3$. Очевидно,



Фиг. 4. Дегидрогенизация шестичленных циклов и углеобразование на металлах. Зависимость $\lg k_0$ от энергии активации ε:

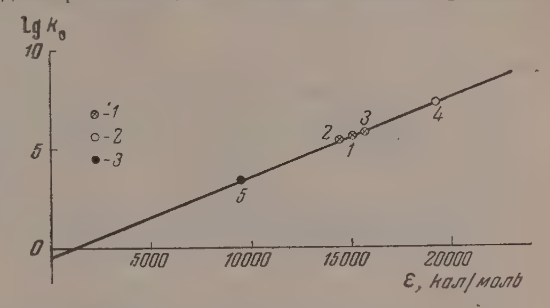
1 — дегидрогенизация пиперидина; *2* — дегидрогенизация циклогексана и его производных; *3*—углеобразование, пиперидин

это происходит потому, что молекулы веществ ориентируются к катализатору реагирующими атомами.

Как уже отмечалось ранее [1], величины a для конверсии и метанного расщепления близки, что свидетельствует о сходном механизме обеих реакций. Заслуживает внимания тот факт, что точка, соответствующая конверсии пиперидина, ложится на одну прямую с точками конверсии циклогексана, в то время как точки, соответствующие метанному расщеплению и дегидрогенизации пиперидина, располагаются выше соответствующих прямых для циклогексана. Это согласуется с предположением о разрыве реагирующей молекулы на радикалы CH_2, которые затем могут

гидрироваться или окисляться [10, 11]. Возможно, что конверсия сводится к окислению этих радикалов, так что наличие одного атома азота в цикле почти не влияет на кинетику реакции.

Точки, соответствующие углеобразованию пиперидина, располагаются близко от прямой для его дегидрогенизации. Значения a обеих реакций одинаковы. Возможно, что углеобразование происходит за счет полной де-



Фиг. 5. Конверсия этана, циклогексана и пиперидина на никелевом катализаторе. Зависимость $\lg k_0$ от энергии активации ε:

1 — этан; 2 — циклогексан; 3 — пиперидин

гидрогенизации реагирующей молекулы, расположенной на секстете атомов. При таком механизме реакции азот пиперидина должен входить в состав угля. Действительно, то, что уголь содержит азот, было качественно показано нами в настоящей работе. Однако азота в угле содержится значительно меньше, чем в исходном веществе. Значит, углеобразование происходит также при разрыве атомов кольца, причем азот пиперидина выделяется в виде аммиака. Таким образом, полученные нами данные согласуются с ранее известными фактами и могут быть объяснены с точки зрения мультиплетной теории катализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция проводилась в потоке в каталитическом приборе, описанном Словохотовой и Руденко [12]. Катализатор — Ni/Al_2O_3, 1 : 1; при осаждении катализатора, по методике Зелинского [13], половина окиси алюминия добавлялась сухой, каталитически активной, половина получалась из соли алюминия. Катализатор восстанавливался постепенным прогреванием в токе водорода (от 250 до 350°). Для каждого опыта применялась свежая порция катализатора в 3 *мл*. Скорость подачи пиперидина — 0,161 *мл/мин*, воды — 1,435 *мл/мин*; при этом молярное отношение вода : : пиперидин $\omega = 42$.

Газ собирался, и скорость его выделения записывалась автоматическим газометром УГСП. Газ анализировался на автоматизированном аппарате ВТИ. Так определялось содержание в продуктах углекислоты и метана. Из жидкого катализата брались три пробы; в одной из них по спектру поглощения водного раствора катализата в ультрафиолетовой области определялось содержание пиридина. Это было возможно, потому что пиридин в ультрафиолетовой области прозрачен, в чем мы предварительно убедились. В двух других пробах титрованием соляной кислотой до pH 3,25 и pH 5,40 определялось суммарное содержание пиперидина и аммиака и одного пиперидина соответственно. Титрование велось по смешанным индикаторам: индикатор с точкой перехода 3,25 — смесь 0,1%-ных спиртовых растворов метилжелтого и метиленового синего, а с точкой перехода 5,40 — смесь 0,1%-ных растворов хлорфенолкрасного и бромкрезолзеленого. Степень дегидрогенизации определялась по содержанию пиридина, процент конверсии и метанного расщепления — по содержанию углекислоты и метана в газе соответственно. Избыток аммиака по сравнению с количеством, эквивалентным найденным в газе двуокиси углерода и метану, свидетельствовал о реакции углеобразования.

В наших расчетах мы исходили из предположения, что для образования углистой пленки служит лишь углерод молекулы пиперидина, а азот

выделяется в виде аммиака. Действительно, ни свободного азота, ни окислов его в наших условиях не образуется. Однако, как показал анализ угля, отложенного на катализаторе, он может содержать и атомы азота. Анализ угля, образовавшегося после многократного проведения над катализатором α-пиколина, дал следующий результат: уголь на непрокаленном катализаторе содержал 2,97% азота, 1,36% водорода и 95.40% углерода; уголь на прокаленном катализаторе содержал 3,66% азота, 3,43% водорода и 93,00% углерода. Однако для слабо зауглероженного катализатора делать анализ угля не представлялось возможным, так как при анализе основной составной частью такого угля является зола т. е. катализатор, поэтому наличие азотсодержащего угля можно было оценить приблизительно, по материальному балансу реакции. Такой уголь образуется лишь в незначительных количествах, так что в пределах точности наших определений его возможное существование не отражается на подсчете материального баланса реакции.

ВЫВОДЫ

1. Наряду с реакцией дегидрогенизации пиперидина на никельглиноземовом катализаторе в интервале температур 260—380° протекают также реакции метанного расщепления (с выделением аммиака) и углеобразования.

2. Изучено влияние избытка паров воды на протекание этих реакций.

3. В присутствии паров воды пиперидин, помимо перечисленных реакций, претерпевает еще реакцию конверсии, протекающую в изученном температурном интервале с незначительной скоростью.

4. Вычислены значения энергии активации, предэкспоненциальных членов и коэффициентов пропорциональности между *а* этими константами — для всех наблюдавшихся реакций. Произведено сравнение данных, полученных для пиперидина, с аналогичными данными для циклогексана и этана, и дана их интерпретация с точки зрения мультиплетной теории катализа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Словохотова и А. А. Иванов, Вестн. Моск. ун-та, № 2, 125 (1951).
2. Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, т. III, М., 1955, стр. 76.
3. Н. Д. Зелинский и А. А. Баландин, Z. phys. Chem. 126, 267 (1927).
4. Т. А. Словохотова, Кандидатская диссертация, МГУ (1949)
5. Т. А. Словохотова, А. А. Баландин и Д. Н. Назарова, Вестн. Моск. ун-та (1957).
6. А. А. Баландин, Труды III физ.-хим. конференции, 1930, стр. 193.
7. А. А. Баландин, Z. phys. Chem. 19, 451 (1932).
8. А. А. Баландин, Ж. физ. химии, № 4, 257 (1933).
9. А. А. Баландин, Ж. физ. химии 31, 745 (1957).
10. Т. А. Словохотова, Вестн. Моск. ун-та, № 8, 67 (1949).
11. K. Morikawa, W. S. Benedict, H. C. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 58, 1445, 1795 (1936); K. Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1103 (1937).
12. А. П. Руденко и Т. А. Словохотова, Заводск. лаборатория, № 1, 121 (1955).
13. Н. Д. Зелинский, Собрание трудов, т. III, М., 1956, стр. 73.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. А. БАЛАНДИН и И. Д. РОЖДЕСТВЕНСКАЯ

О НЕКОТОРЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ТРЕХОКИСИ И ДВУОКИСИ МОЛИБДЕНА

Окись молибдена как компонент смешанных катализаторов находит разнообразные применения, особенно для целей гидрогенизации [1] (в том числе фенолов) и дегидрогенизации (в том числе ароматизации парафинов) [2—4]; сводку разнообразных ее применений см. [5]. В последнее время особенно усилился интерес к каталитическим свойствам окиси молибдена в связи с ее способностью проводить полимеризацию этилена и других олефинов, о чем имеется уже довольно большая литература, преимущественно патентная [6]. При этом ряд авторов рекомендует проводить предварительное частичное восстановление трехокиси молибдена.

В связи с тем, что применяемая обычно для катализа окись молибдена состоит из смеси двуокиси и трехокиси, свойства ее мало воспроизводимы. Поэтому было важно изучить каталитические свойства этих двух окисей в отдельности. В настоящей работе изучалась кинетика модельных реакций дегидрогенизации и дегидратации изопропилового спирта. Исследовались также взаимные превращения этих двух окислов и отношение их к азоту.

При разработке важного вопроса о зависимости каталитических свойств окислов от положения образующих их элементов в системе Менделеева [7] осложняющую роль играет различная степень окисления элементов. С этой стороны раздельное изучение каталитических свойств окислов молибдена разных степеней окисления последнего (с валентностью 4 и 6) представляет также определенный теоретический интерес.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились на обычной установке проточного типа. Температура измерялась потенциометрически при помощи термопары хромель — алюмель, откалиброванной по точкам плавления чистых металлов. Спирт подавался с постоянной объемной скоростью при помощи автоматического датчика [8]. Жидкие продукты реакции отделялись в приемнике с обратным холодильником, а газообразные продукты собирались в газометре с постоянным нижним уровнем над насыщенным раствором поваренной соли. Отсчет выделяющегося газа производился каждые 3 мин., и объем приводился к НТД (v_0, *мл/мин*). Полученный газ анализировался на приборе ВТИ. Для каждого опыта бралось 5 *мл* катализатора. Скорость подачи спирта в реакционную трубку составляла 0,5 *мл* в 3 мин.

В работе исследованы 3 образца молибденового катализатора.

Образец 1 получался разложением молибденовокислого аммония в токе азота при 500° в течение 10 час.

Образец 2 получался разложением молибденовокислого аммония в токе молекулярного водорода при 500° в течение 10 час.

Образец 3 получался из образца 2 обработкой его атомным водородом (в его смеси с молекулярным водородом) в разряде в течение 40 час. при 200—250° (температура в разряде).

Катализаторы регенерировались перед каждым опытом при 500° в течение 2 час. в токе того газа, которым проводилась предварительная об-

работка. Это относится и к образцу 3. Обработка катализатора атомным водородом, проведение опыта и регенерация атомным водородом проводились в одной и той же трубке.

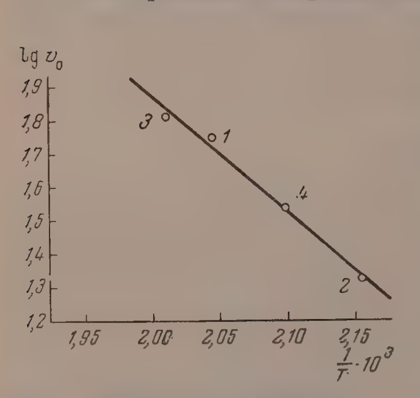
Для работы были взяты следующие вещества: абсолютный изопропиловый спирт: т. кип. 82°; $n_D^{21,5}$ 1,3770; циклогексан: т. кип. 81°; n_D^{21} 1,4262. Азот из баллона очищался от кислорода и воды последовательным проведением над мелко нарезанной медной проволокой при 400° и через очистители с концентрированной серной кислотой, плавленым едким кали и прокаленной активированной окисью алюминия.

Молекулярный водород, полученный в электролизере, пропускался над палладированным асбестом при 180° для очистки от кислорода и через склянки с концентрированной серной кислотой, плавленым едким кали и прокаленной окисью алюминия для удаления влаги.

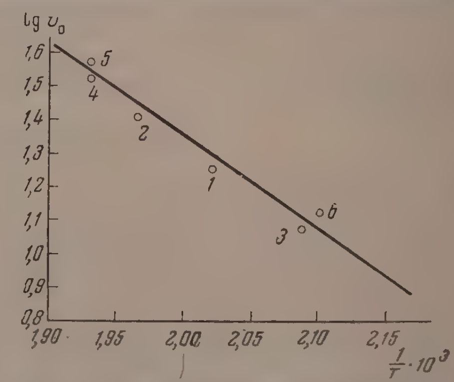
РЕЗУЛЬТАТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Дегидрогенизация циклогексана. Опыты с циклогексаном на каждом из трех образцов катализатора проводились при температурах 412—490°. Реакция протекала с очень небольшим выходом; так, при 490° количество бензола в катализате составляло 2,2%. Этот результат подтверждает данные работы Баландина и Брусова [9], которые проводили дегидрирование циклогексана над окисномолибденовым катализатором при 370—450°; при этом процент превращения был равен соответственно 0,3 и 2,4. Поднимать температуру выше 500° было нецелесообразно, так как наряду с дегидрогенизацией углеводорода на окиси молибдена начинает протекать крекинг, который сопровождается обуглероживанием поверхности. Так, при 580—607° образуется до 50% предельных углеводородов. Поэтому мы не определили энергии активации дегидрогенизации циклогексана.

Разложение изопропилового спирта. Образец 1 в интервале температур 191—224° проводит дегидратацию изопропилового спирта. Выделяющийся



Фиг. 1. Дегидратация изопропилового спирта над трехокисью молибдена (образец 1)

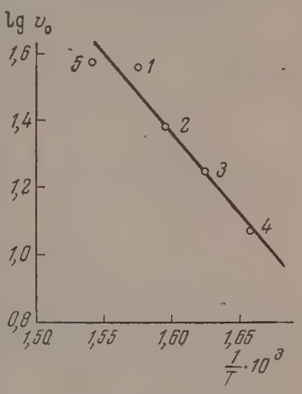


Фиг. 2. Дегидрогенизация изопропилового спирта над двуокисью молибдена (образец 2)

при реакции газ на 100% состоял из пропилена. Определена кажущаяся энергия активации, приближенно считая, что реакция имеет нулевой порядок; найдено $\varepsilon_{H_2O} = 13,9$ *ккал/моль*; $k = 5,06 \cdot 10^6$ (фиг. 1).

Образец 2 в интервале температур 203—245° проводит дегидрогенизацию изопропилового спирта. Выделяющийся при реакции газ на 98—100% состоял из водорода, максимальное содержание непредельных составляло 0,6%. Кажущаяся энергия активации $\varepsilon_{H_2} = 12,5$ *ккал/моль*; $k_0 = 4,24 \cdot 10^5$ (фиг. 2).

Образец 3 проводит дегидрогенизацию изопропилового спирта, но со значительно меньшей скоростью, чем образец 2. Для этой реакции с образцом 3 найдено $\varepsilon = 20{,}1$ *ккал/моль*; $k_0 = 1{,}68 \cdot 10^7$ (фиг. 3). Такое резкое падение активности можно объяснить тем, что в данных условиях при действии атомного водорода на поверхности окиси молибдена происходит хемисорбция водорода [10], которая инактивирует ее относительно катализа. Действительно, при этом энергия активации должна повышаться, так как при хемисорбции должны выйти из строя прежде всего наиболее активные центры с наименьшей энергией активации. На опыте найдено, что ε действительно повышается.



Фиг. 3. Дегидрогенизация изопропилового спирта над двуокисью молибдена, обработанной атомным водородом (образец 3)

Другим возможным объяснением может быть спекание поверхности. В нашем случае обработка катализатора проводилась атомным водородом в разряде, при этом температура в массе катализатора доходила до 250°. Очевидно, что температура на выступающих частях поверхности, где расположены активные центры, была значительно выше, что приводило к сглаживанию поверхности, уменьшению скорости реакции и увеличению энергии активации. Различение двух указанных возможностей требует дальнейшего экспериментального исследования, которое начато.

Таким образом, разложение спирта протекает по двум различным направлениям в зависимости от метода обработки трехокиси молибдена.

При обработке MoO_3 азотом получается катализатор дегидратации

Таблица 1

Дегидратация i-C_3H_7OH на молибденовом катализаторе

Образец 1. Объем катализатора 5 *мл;* скорость проведения спирта 0,167 *мл/мин;* $\varepsilon = 13{,}9$ *ккал/моль*; $k_0 = 5{,}06 \cdot 10^6$; $\varepsilon/\lg k_0 = 2{,}1 \cdot 10^3$

Номер опыта	Температура в °C	v_0 пропилена в *мл/мин*	m пропилена в *мл/мин·мл* кат.	$m_{выч.}$
2	191	7,2	1,44	1,58
4	203	11,5	2,30	2,32
1	216	18,8	3,76	3,43
3	224	1,82	4,36	4,32

Таблица 2

Дегидрогенизация i-C_3H_7OH на молибденовом катализаторе

Образец 2. Объем катализатора 5 *мл*; скорость проведения спирта 0,167 *мл/мин*; $\varepsilon_{H_2} = 12{,}5$ *ккал/моль*; $k_0 = 4{,}24 \cdot 10^5$; $\varepsilon/\lg k_0 = 2{,}2 \cdot 10^3$

Номер опыта	Температура в °C	m_{H_2} в *мл/мин·мл* кат.	m_{H_2} выч.
6	203	0,89	0,78
3	206	0,80	0,84
1	222	1,18	1,28
2	236	1,69	1,82
4	245	2,20	2,26
5	245	2,49	2,26

Таблица 3

Дегидрогенизация i-C_3H_7OH на молибденовом катализаторе

Образец 3. Объем катализатора 5 *мл*; скорость проведения спирта 0,167 *мл/мин;* $\varepsilon = 20{,}1$ *ккал/моль*; $k_0 = 1{,}68 \cdot 10^7$; $\varepsilon/\lg k_0 = 2{,}8 \cdot 10^3$

Номер опыта	Температура в °C	m_{H_2} в *мл/мин·мл* кат.	m_{H_2} выч.
4	329	0,80	0,82
3	342	1,20	1,17
2	353,5	1,64	1,58
1	369	2,46	2,33
5	377	2,56	2,83

Таблица 4

Сравнение активности и избирательности действия трех образцов молибденового катализатора в реакции разложения изопропилового спирта

Образец 1 ε_{H_2O} = 13,9 *ккал/моль*			Образец 2 ε_{H_2} = 12,5 *ккал/моль*			Образец 3 ε_{H_2} = 20,1 *ккал/моль*		
температура в °C	v_0 непред. в *мл*	% непред. в газе в %	температура в °C	v_0 водорода в *мл*	H_2 в газе в %	температура в °C	v_0 водорода в *мл*	H_2 в газе в %
191	21,6	100						
203	34,6	100	203	13,4	99,4	329	12,0	98,8
216	56,4	100	222	17,7	98,6	342	18,1	97,6
224	65,4	100	245	37,3	98,0	369	38,2	96,7

спирта, при обработке водородом — катализатор дегидрирования спирта. Изменение направления реакции, очевидно, связано с изменением соотношения атомов металла и кислорода в восстанавливаемой окиси. Отсюда возникла необходимость изучить процесс восстановления MoO_3 и установить состав полученной окиси. Для этого был применен термогравиметрический метод.

ИЗУЧЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХОКИСИ МОЛИБДЕНА

Для изучения восстановления MoO_3 и уточнения формулы восстановленного продукта реакции были применены пружинные весы Мак-Бэна в оформлении, разработанном Вассербергом [11] в нашей лаборатории. Процесс разложения молибденовокислого аммония изучался при постепенном повышении температуры до 500° отдельно в токе молекулярного водорода и в токе азота. Изменение в весе катализатора определялось на каждые 50°, причем к следующей температуре переходили только тогда, когда при данной температуре вес образца оставался постоянным в течение 1,5—2 час. В качестве примера полученных данных ниже приведена фиг. 4. Как видно из фиг. 4, в обоих случаях разложение молибденовокислого аммония в MoO_3 полностью заканчивалось при 225°. Дальнейшая обработка MoO_3 азотом при постепенном повышении температуры до 500° и выдерживании образца при этой температуре в течение 10 час. не привела к изменению веса. Следовательно, в этом случае получена трехокись молибдена — катализатор дегидратации спирта.

При обработке MoO_3 водородом при 390° с заметной скоростью начинается процесс восстановления образца. Около 500° восстановление заканчивается. По потере в весе определена формула полученного продукта.

Навеска молибденовокислого аммония	185 *мг*
Потери в весе при 250°	21 *мг*
Вес полученной MoO_3	164 *мг*
Потери при восстановлении	16,9 *мг*
Вес восстановленной окиси	147,1 *мг*

Найдено 147,1 *мг* MoO_2, вычислено 145,6 *мг*. Следовательно, при восстановлении MoO_3 молекулярным водородом при 500° образуется MoO_2— катализатор дегидрогенизации спирта. Этот результат находится в согласии с работами Гишара [12] и Дюнуайе [13], которые показали, что восстановление MoO_3 в MoO_2 протекает при 300—470°.

Отравление двуокиси молибдена азотом. Как показано выше, MoO_2, полученная восстановлением MoO_3 водородом при 500°, является активным катализатором дегидрогенизации спирта. Если полученную таким образом двуокись молибдена обработать азотом при 500°, она полностью

Таблица 5

Нагревание окиси молибдена на пружинных весах Мак-Бэна

Молибдат аммония, разлаг. в токе N_2		Молибдат аммония, разлаг. в токе H_2	
температура в °C	потеря веса в %	температура в °C	потеря веса в %
154	0,75	154	0
208	11,4	254	11,5
250	11,9	280	11,5
280	11,9	382	12,0
380	11,9	437	17,2
437	11,9	497	20,5
486	11,9	512	20,5
502	11,9	Обработка азотом при 500° — 10 час.	
		500	17,4
		524	14,4
		Обработка водородом при 500° — 10 час.	
Обработка водородом при 500°—10 час.		500	—
500	20,9		

теряет свою активность. Как видно из табл. 6, даже при 250° скорость дегидрогенизации практически равна нулю. Обработка отравленного образца водородом при 500° ведет к частичному восстановлению активности. При обработке воздухом при 500° одновременно с десорбцией азота происходит окисление MoO_2 в MoO_3, что сопровождается изменением направления реакции (табл. 6).

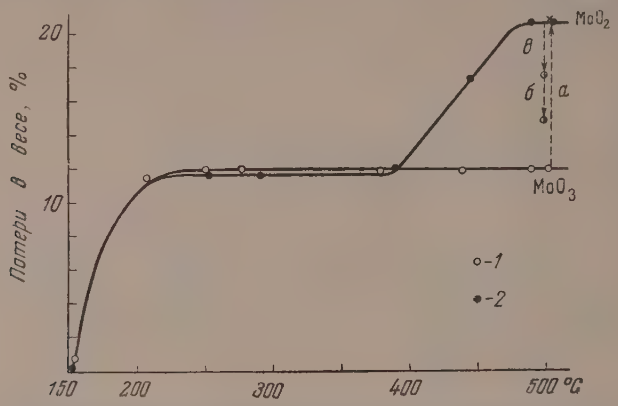
Таблица 6

Скорости дегидрогенизации и дегидратации на различных молибденовых катализаторах

Катализатор	Температура в °C	$v_0 H_2$	$v_0 H_2O$
MoO_2	228	28,2	—
	203	24,4	1,7
MoO_2, обработанная азотом при 500° в течение 10 час.	232	2,4	—
	252	2,5	—
MoO_2 с хемисорбированным азотом обработана воздухом при 500° в течение 10 час.	282	—	105,0
	232	—	68,6
Полученная в предыдущей стадии MoO_3 обработана водородом при 500° в течение 10 час.	250	22,0	0,6
Опыты со свежей порцией катализатора			
MoO_2	238	35,2	0,7
MoO_2, обработанная азотом при 500° в течение 10 час.	249	2,4	—
MoO_2 с хемисорбированным азотом, регенерирована водородом при 500° в течение 10 час.	246	29,2	0,3
Регенерированный образец вновь обработан азотом при 500° в течение 10 час.	263	3,3	—
Образец, полученный в предыдущей стадии, обработан воздухом при 500° в течение 10 час.	248	—	70,1

Для выяснения роли азота при обработке им MoO_2 были поставлены опыты со взвешиванием на весах Мак-Бэна. Как видно из фиг. 4, при обработке азотом происходит увеличение веса образца, при этом 147,1 *мг*

MoO_2 адсорбирует 3,9 *мг* азота при 500° и дополнительно 5.5 *мг* азота при 524°. Из литературы следует, что металлический молибден при высоких температурах адсорбирует азот. Так, молибденовый порошок, обработанный водородом при 1000°, при 823° в течение 5 дней поглощает 377 *мл* азота на 100 *г* молибдена [14].



Фиг. 4. Термогравиметрические кривые. Потери в весе (в %) при разных температурах:

1 — разложение молибденовокислого аммония в токе азота; 2 — то же в токе водорода; *а* — обработка образовавшейся MoO_3 водородом при 500° (10 час.); *б* — обработка азотом при 524° (10 час.); *в* — то же при 500° (10 час.)

Нами найдено, что при обработке отравленного катализатора водородом при 500° протекает десорбция азота с поверхности катализатора в виде аммиака (качественная проба с фенолфталеином) и это сопровождается частичным восстановлением активности. Таким образом, очевидно двуокись молибдена хемисорбирует азот теми участками поверхности, которые ответственны за реакцию дегидрогенизации спирта. В литературе есть указание на то, что нитрид молибдена, полученный при обработке молибденового порошка аммиаком при 700°, разлагается при высоких температурах, однако даже при 1200° скорость разложения остается еще очень незначительной.

ВЫВОДЫ

1. MoO_3, полученная разложением молибденовокислого аммония в токе азота при 500°, является катализатором дегидратации спиртов. Для изопропилового спирта энергия активации составляет 13,9 *ккал/моль*.

2. MoO_2, полученная восстановлением MoO_3 молекулярным водородом при 500°, является катализатором дегидрогенизации спиртов. Для изопропилового спирта энергия активации равна 12,5 *ккал/моль*.

3. MoO_2 хемисорбирует азот при 500°, полностью при этом дезактивируясь в отношении реакции дегидрогенизации спирта. Обработка неактивного катализатора водородом при 500° частично восстанавливает активность катализатора за счет десорбции азота в виде аммиака.

4. MoO_3 и MoO_2 при температурах 400—500° проводят в слабой степени дегидрогенизацию циклогексана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Беркман, Д. Моррелл и Г. Эглоф, Катализ в неорганической и органической химии, М., 1949.
2. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов, М.— Л., 1948.
3. E. F. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A184, 434 (1945).
4. A. S. Russel, J. I. Stockes, Industr. and Engng. Chem. 38, 1071 (1956).
5. Б. Данцигер, Хим. и хим. технол. 8, № 7, 1 (1956).
6. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и А. И. Перельман, Успехи химии 26, 1355 (1957).
7. А. А. Баландин, Успехи химии 13, 365 (1944).
8. А. М. Левит и Л. Х. Фрейдлин, Заводск. лаборатория. 16, 244 (1950).
9. А. А. Баландин и И. И. Брусов, Ж. орган. химии 7, 18 (1937).
10. Glemser, Z. anorgan. Chem. 269, 93 (1952).
11. В. Э. Вассерберг, Отчет ИОХ, 1956.
12. M. M. Guichard, Compt. rend. 125, 105 (1897).
13. J. M. Dunoyer, J. Chim. Phys. 47, 290 (1950).
14. A. Sieverts, G. Zapf, Z. anorgan. und allgem. Chem. 229, 161 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Г. СТЕГНЕР, А. А. БАЛАНДИН и А. П. РУДЕНКО

О МЕХАНИЗМЕ УГЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА КАТАЛИЗАТОРЕ МЕДЬ-СИЛИКАГЕЛЬ

Вопросы, связанные с образованием углистого вещества на катализаторе, в настоящее время привлекают все больше внимания. Изучение кинетики и механизма углеобразования практически важно для изыскания путей интенсификации некоторых химических производственных процессов, осложняемых выделением угля, и важно теоретически для понимания самих процессов образования угля. Большинство работ в этой связи посвящено изучению крекинга углеводородов [1—10]. Лишь немногие работы, затрагивающие вопросы углеобразования, относятся к другим процессам и, в частности, к каталитической дегидрогенизации спиртов [11—14]. В ряде работ показано [10, 15], что в общем кинетика углеобразования при крекинге углеводородов может быть описана уравнениями, аналогичными известному кинетическому уравнению [16, 17]; иногда же она лучше описывается эмпирическими уравнениями.

В трактовке механизмов углеобразования на катализаторах существуют два противоположных мнения. По одному из них уголь представляет собой свободный углерод и образуется из отдельных атомов углерода или связанных друг с другом атомов углерода, на которые предварительно распадается обугливаемое вещество. Основа таких представлений заложена еще Бертло, считавшего уголь свободным углеродом [18]. В дальнейшем эти представления неоднократно поддерживались и развивались, особенно в работах, объясняющих реакции с позиций свободных радикалов [11,19—22]. Второе, более современное, представление признает уголь за продукт поликонденсации исходных веществ или некоторых продуктов их превращения. Так, Саханов, Тиличеев и Брукс [2, 3, 23] представляли углеобразование как термоконденсацию сложных ароматических углеводородов, Немцов [24] — как термоконденсацию сложных ароматических углеводородов, имеющих непредельные связи; Фрост [25] и Баландин [5] также предполагали возможность такого механизма углеобразования. Другие авторы доказывали справедливость этого механизма углеобразования, представляющего многостадийное течение однотипных реакций: полимеризации — в случае углеобразования из дивинила [26], дегидроконденсации — в случае углеобразования при пиролизе бензола [8], полимеризации продуктов реакции — в случае дегидрогенизации н. бутана [10].

Представляло интерес изучить в этом направлении углеобразование, сопровождающее процесс каталитического разложения этилового спирта, так как углеобразование в этом случае идет легко, даже при низких температурах, а продукты разложения этилового спирта хорошо изучены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для количественного и непосредственного учета углистого вещества, получающегося в разных условиях разложения этилового спирта, нами использована специальная установка со вставным реактором для гетеро-

генно-каталитических исследований в паровой фазе в проточной системе, описанная ранее [8, 27]. Постоянная температура с колебаниями, лежавшими в пределах менее 1°, поддерживалась автоматически по разработанному в лаборатории способу косвенного регулирования температуры печей [28].

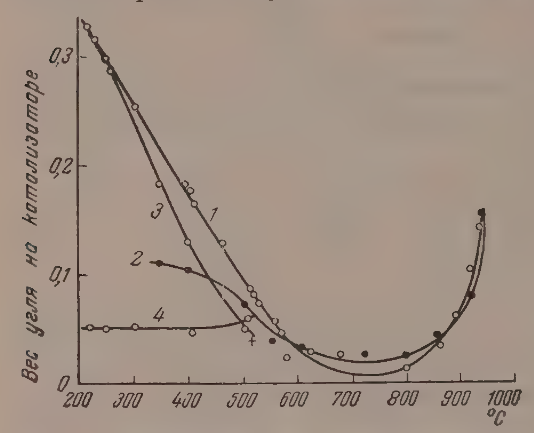
В реактор, представлявший собой пришлифованную к каталитической трубке гильзу диаметром 16 *мм* и длиной 120 *мм*, помещалось 10 *мл* (7,6 *г*) катализатора с размером зерен 1—2 *мм*. Катализатор — медь на силикагеле — приготовлялся пропитыванием очищенного силикагеля марки КСМ Воскресенского химкомбината раствором азотнокислой меди с последующим разложением соли при 600°. 1 *г* катализатора содержал 0,0002 *М* меди. Адсорбционные характеристики катализатора, определенные по адсорбции бензола при 0° весовым методом, имели следующие значения: удельная поверхность 515 *м*², суммарный объем пор 3,2 *мМ* бензола на 1 *г*, максимум в распределении объема пор по радиусам 13 Å.

Реагирующее вещество подавалось в прибор с постоянной объемной скоростью 0,7 час$^{-1}$ при помощи механической шприцовой подачи. В опытах использовался абсолютированный этиловый спирт с т. кип. 78° (758 *мм*); d_{20}^{20} 0,7914, n_D^{20} 1,3620. Опыты длились по часу. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора. Опыты проводились в температурном интервале 200—1000° при атмосферном давлении. Перед началом и после опыта прибор промывался током очищенного от кислорода и осушенного азота. После часового остывания прибора реактор извлекался из каталитической трубки, охлаждался до комнатной температуры в эксикаторе с серной кислотой и затем взвешивался на аналитических весах. При определении привеса катализатора за счет углистого вещества вносилась поправка на восстановление окиси меди, так как применялась окисленная исходная форма катализатора. Кроме того, для высокотемпературных опытов вводились поправки на термическую потерю веса катализатора, определявшиеся в специальных опытах. После опытов каталитическая трубка и реактор освобождались от угля выжиганием в токе воздуха при 600°. Для характеристики состава углистого вещества обугленный катализатор обрабатывался водяным паром, ацетоном и бензолом. Производились элементарные анализы углистого вещества и выделенных экстрактов. Скорость выделения контактных газов регистрировалась при помощи самопишущего газометра Патрикеева. Газы анализировались на приборе ВТИ. Определялось содержание ацетальдегида в катализате. Производились также определения фенолов, ароматики, карбоновых кислот, карбонильных групп и непредельности как в катализатах, так и в углистом веществе.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение скорости углеобразования при разложении этилового спирта на катализаторе медь - силикагель в интервале температур 200—1000° передает кривая *1*, фиг. 1, которая показывает, что скорость углеобразования падает с увеличением температуры от 200 до 600° прямолинейно, а затем, проходя через минимум, начинает расти по логарифмическому закону при дальнейшем повышении температуры. Энергия активации углеобразования, рассчитанная для интервала температур 870—920°, оказалась равной 60 *ккал/моль*. По принятой в нашей работе методике в качестве «углистого вещества» учитывалось увеличение веса катализатора за счет всех задерживающихся на нем продуктов: как высокомолекулярных смол и карбоидов, так и всех других, более низкомолекулярных продуктов превращения и исходных веществ. Такая методика необходима была в работе не только по соображениям облегчения учета, но и справедлива по существу дела, так как вся совокупность задержанных катализатором веществ представляет собой фазу, связанную с катализатором и влияющую на процессы, идущие на нем.

Точное определение содержания адсорбированных легких продуктов представляет трудно разрешимую практически задачу, так как «углистое вещество», будучи связанным с катализатором, способно легко претерпевать внутренние превращения с образованием более уплотненных продуктов в результате длительного нагревания при температуре опыта и, особенно, при нагревании до более высоких температур. Поэтому при попытках разделить углистое вещество на фракции дистилляцией его в токе азота или в вакууме получается искаженная картина. Об этом наглядно говорят кривые *3* и *4* фиг. 1, передающие результаты десорбции легких фракций углистого вещества при нагревании образцов до 500° в токе азота. Как видно, кривая *4* практически параллельна оси абсцисс, т. е. конечный результат не зависит от того, получили ли мы образец, обугленный непосредственно при температуре 500°, или же просто нагревали до 500° образец, обугленный при более низкой температуре. Тот факт, что при нагревании низкотемпературного углистого вещества до более высокой температуры происходит не просто отгонка летучих при этой температуре веществ, но и глубокие внутренние изменения, приводящие углистое вещество к виду, свойственному данной температуре, мы подтвердили следующим опытом. Был взят свежий катализатор, насыщен парами спирта при комнатной температуре, а затем подвергнут такому же нагреванию в токе азота до 500°, как и упоминавшиеся образцы. Полученный результат близок к остальным результатам (на фиг. 1 точка этого опыта нанесена крестиком), несмотря на то, что в исходном образце заведомо не содержалось никаких высокомолекулярных продуктов уплотнения. Поэтому кривая *4* не может характеризовать содержание фракций, не отгоняющихся при 500°. Низкокипящие фракции, отгоняющиеся при нагревании образцов до 500°, состояли из ацетальдегида, исходного спирта и в значительной массе — из желто-бурого масла и смолы.



Фиг. 1. Температурный ход углеобразования при разложении этилового спирта:

1 — на катализаторе медь-силикагель; *2* — на силикагеле-носителе; *3* — ход десорбции углистого вещества при постепенном повышении температуры нагревания обугленного при 270° катализатора; *4* — конечные результаты десорбции легких фракций углистого вещества при нагревании до 500° образцов, обугленных при более низких температурах

Некоторое представление о количестве легкокипящих фракций в различных образцах обугленного катализатора дают результаты экстрагирования парами воды, ацетоном и бензолом (см. табл. 1). Содержание

Таблица 1

Экстрагирование растворимых фракций из обугленных катализаторов

Характеристика образца	Температура получения в °C	Экстрагируемая часть в %				Неэкстрагируемая часть углистого вещества в %
		в парах воды	в ацетоне	в бензоле	всего	
Обугленный катализатор	250	20	42	15	77	23
	400	6	14	10	30	70
	930	—	0	1,5	1,5	98,5
«Обугленный» силикагель	270	—	100	—	100	0

экстрагируемых веществ уменьшается с увеличением температуры обугливания от 77% при 270° до 1.5% при 930°. Экстрагируемая часть в катализаторе. обугленном при 270°. состоит в основном из желто-бурой смолы. хотя содержание спирта и ацетальдегида также значительно, в катализаторе, обугленном при 400°, в экстрагируемой части уменьшается количество спирта и ацетальдегида: а в катализаторе, обугленном при 930°, сама экстрагируемая часть практически исчезает. Параллельно увеличению доли смолы в экстрагируемой части, при увеличении температуры образования, увеличивается доля нерастворимой в ацетоне и бензоле части углистого вещества.

Таким образом, состав «углистого вещества» в рассматриваемом случае, если исключить фракцию адсорбированных легких продуктов реакции и исходного спирта, изменяется при переходе от низких температур к высоким в сторону уменьшения содержания сравнительно легкокипящих масло- и смолообразных продуктов и увеличения содержания нерастворимых в ацетоне и бензоле и не отгоняющихся при высокой температуре коксообразных продуктов уплотнения. При этом с увеличением температуры структура коксообразной части углистого вещества все более приближается к структуре графита, о чем говорит рентгенографическое исследование образцов.

Рентгенограмма углистого вещества, полученного при 500°, обнаруживает лишь следы полос с индексами (*loo*), (*hol*), отражающими образование стопок конденсированных полициклических структур карбоида, в то время как рентгенограмма образца, полученного при 930°, имеет яркие полосы с такими индексами, хотя и в этом случае отмечается некоторая степень неупорядоченности элементов структуры. В обоих случаях наблюдаются наиболее интенсивные полосы с индексом (100), характеризующие хорошее развитие элементов плоской многоядерной полициклической структуры с периодом идентичности 2.6 Å.

Об уплотнении молекулярной структуры углистого вещества при повышении температуры образования свидетельствуют и результаты элементарных анализов (табл. 2). Содержание углерода в углистом веществе увеличи-

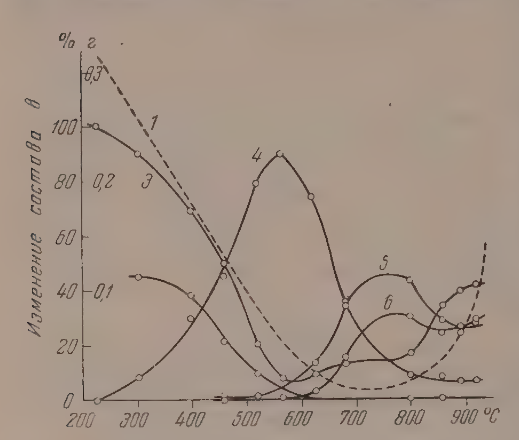
Таблица 2

Элементарные анализы углистого вещества

Характеристика образца	Температура получения в °С	Результаты элементарного анализа в %		
		углерод	водород	кислород (из разности)
Смолообразное вещество, экстрагированное из катализатора бензолом	270	81,36 81,85	10,18 10,26	8,46 7,89
Смолообразное вещество, экстрагированное из катализатора хлороформом	270	82,47 82,30	10,56 10,70	6,97 7,00
Коксообразное вещество со стенок реактора	930	97,75 97,81	1,53 1,12	0,81 1,07

вается, а содержание водорода и кислорода уменьшается с ростом температуры образования. По своему виду, нерастворимости в растворителях и нелетучести при высоких температурах углистое вещество, полученное при 930°, должно быть отнесено к типичным карбоидам, в то время как экстрагированное из обугленного при 270° катализатора смолообразное вещество не может быть отнесено к типичным карбоидам, а должно принадлежать к другой группе веществ, предшествующих по сложности молекулярного строения карбоидам. Эта группа, очевидно, генетически связана с карбоидами и состоит из подобных им высокомолекулярных полициклических веществ, но с меньшей степенью молекулярного уплотнения.

Как показывают опыты, проведенные на чистом силикагеле-носителе (см. кривую 2, фиг. 1), скорость углеобразования на силикагеле почти точно такая же, как и на катализаторе при температурах выше 600°, но имеются существенные различия при более низких температурах. Эти отличия сводятся к значительно меньшим привесам силикагеля за счет адсорбированных продуктов; объясняются же они тем, что образование темноокрашенных продуктов поликонденсации на силикагеле начинает наблюдаться только при температурах выше 420°. При более низких температурах адсорбированные продукты состоят исключительно из ис-



Фиг. 2. Изменение состава продуктов реакции в опытах с абсолютным этиловым спиртом на катализаторе медь - силикагель при разных температурах:

1 — выходы углистого вещества в граммах на весь катализатор; *2* — содержание ацетальдегида в катализате в г/мл; *3* — содержание водорода в газе в объемн. %; *4* — содержание этилена в газе в объемн. %; *5* — содержание метана в газе в объемн. %; *6* — содержание окиси углерода в газе в объемн. %.

ходного спирта и этилена, что подтверждается полной их растворимостью в бензоле (см. табл. 1) и отсутствием смолы в экстракте. Поэтому величина привеса силикагеля при низких температурах может в известной мере служить характеристикой количества легких продуктов адсорбции в углистом веществе, полученном при таких же температурах на катализаторе.

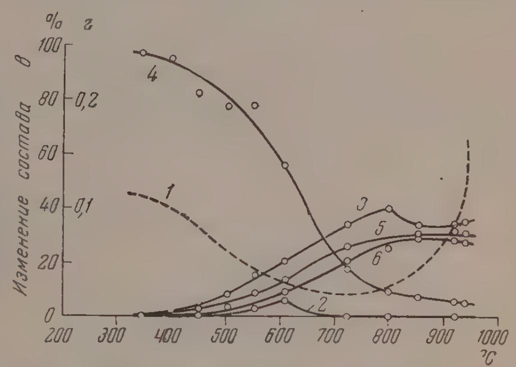
Таким образом, даже исключив фракцию адсорбированных легких компонентов, можно говорить о существовании низкотемпературного максимума углеобразования в случае разложения этилового спирта на катализаторе медь-силикагель. На катализаторе при низких температурах имеет место своеобразный процесс образования высокомолекулярных продуктов уплотнения, который не специфичен для чистого силикагеля. При температурах выше 600° такой же процесс образования продуктов уплотнения идет с одинаковым успехом и на катализаторе и на чистом силикагеле, т. е. особая специфика катализатора при этом исчезает.

Сопоставление состава контактных газов, содержания ацетальдегида в катализатах со скоростями углеобразования на катализаторе и на чистом силикагеле-носителе (см. фиг. 2 и 3) показывает, что своеобразие процесса низкотемпературного углеобразования на катализаторе определяется тем, что в данном температурном интервале на катализаторе идет процесс дегидрогенизации спирта и образуется ацетальдегид. При этом, соответственно уменьшению скорости дегидрогенизации, уменьшается и скорость образования продуктов уплотнения. На чистом силикагеле при указанных температурах, наоборот, реакция дегидрогенизации почти не идет, а идет дегидратация спирта. Соответственно этому при низких температурах на силикагеле почти не образуются продукты уплотнения.

Судя по близкому составу контактных газов при высоких температурах (см. фиг. 2 и 3) и по совпадению кривых углеобразования (см. фиг. 1), в этих двух случаях механизм образования ацетальдегида, а следовательно, и углистого вещества одинаков. Это можно связать с тем, что, как показал Ипатьев [29, 30], наблюдается глубокое превращение этилового спирта в ацетальдегид при температурах выше 800° на самых различных контактах (стекло, платина и пр.), т. е. при высоких температурах механизм дегидрогенизации спирта и поликонденсации продуктов его уплот-

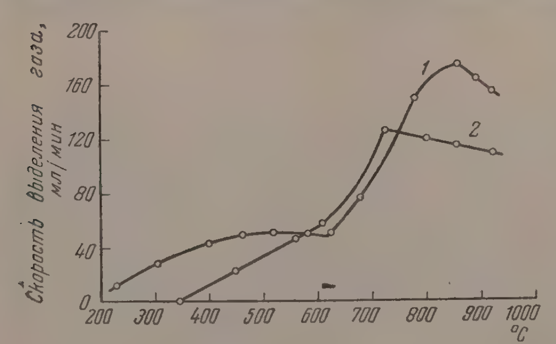
нения пиролитический. Для такого механизма природа контакта становится более или менее безразличной, хотя и сохраняет определенную свою специфику, выражающуюся в различной активности контактов для прохождения пиролитического процесса. Это вытекает из сравнения скоростей выделения контактных газов в обоих случаях, показанных на фиг. 4.

Таким образом, мы приходим к выводу, что имеют место два механизма углеобразования при разложении этилового спирта на катализаторе медь-силикагель: низкотемпературный механизм в интервале 200—600°, связанный, очевидно, с предварительной каталитической дегидрогенизацией спирта и представляющий собой последовательную многостадийную полимеризацию и конденсацию ацетальдегида и других продуктов превращения; высокотемпературный механизм при температурах выше 600—800°, также связанный с предварительной дегидрогенизацией спирта, осуществляемой пиролитически, и представляющий собой такую же последовательность многостадийных реакций поликонденсации. Кроме предварительной дегидрогенизации этилового спирта в высокотемпературном механизме углеобразования по-видимому, имеет место в подавляющей степени также непосредственная поликонденсация этилового спирта с адсорбированными на поверхности контакта высокомолекулярными продуктами конденсации. К такому заключению вынуждает прийти сильное развитие в условиях высокотемпературного углеобразования реакции разложения ацетальдегида на метан и окись углерода, о чем



Фиг. 3. Изменение состава продуктов реакции в опытах с абсолютным этиловым спиртом на силикагеле-носителе при разных температурах:

1 — выходы углистого вещества в граммах на весь катализатор; *2* — содержание ацетальдегида в катализате в *г/мл*; *3* — содержание водорода в газе в объемн. %; *4* — содержание этилена в газе в объемн. %; *5* — содержание метана в газе в объемн. %; *6* — содержание окиси углерода в газе в объемн. %



Фиг. 4. Скорости выделения контактных газов:

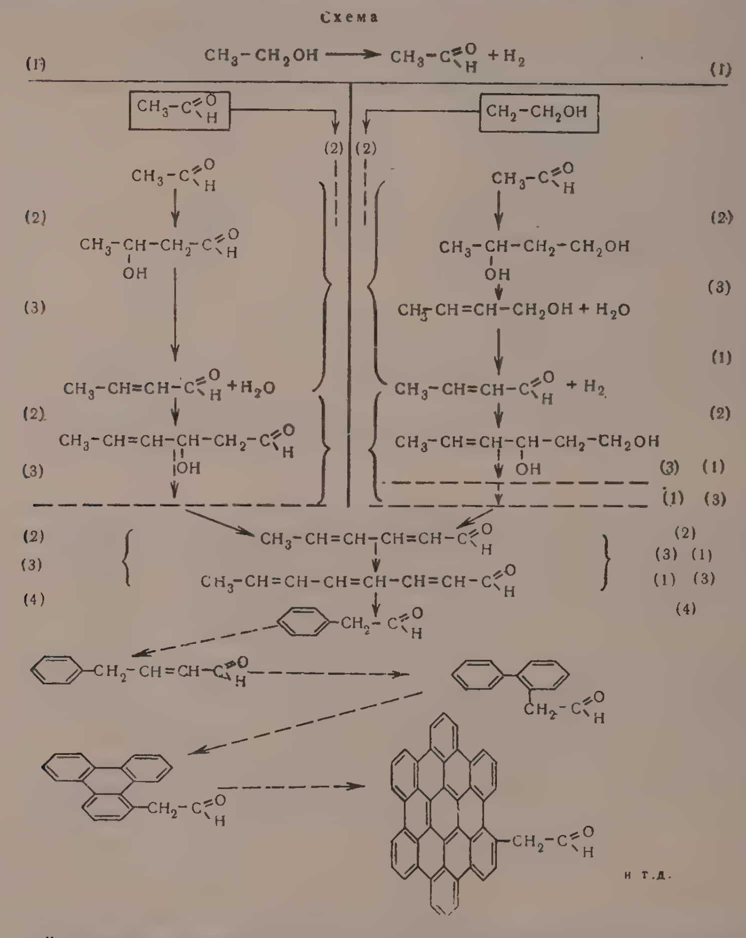
1 — опыты с абсолютным этиловым спиртом на катализаторе; *2* — опыты с абсолютным этиловым спиртом на силикагеле-носителе

свидетельствует их появление в контактных газах в приблизительно эквимолекулярных количествах (см. фиг. 2 и 3). Благодаря конкуренции между реакциями разложения ацетальдегида и его конденсацией становится более вероятным указанный путь непосредственной поликонденсации спирта с адсорбированными на поверхности контакта продуктами. Косвенным подтверждением такого вывода является исключительно низ-

кое содержание свободного ацетальдегида в продуктах реакции при высоких температурах (см. фиг. 2 и 3).

Все вышесказанное о двух возможных механизмах уплотнения продуктов разложения этилового спирта с образованием карбоидов на поверхности катализатора можно изобразить в виде следующей схемы:

Схема



В этой схеме предусмотрено два ряда последовательных циклов реакций: один — предполагает предварительную дегидрогенизацию спирта, другой — непосредственную поликонденсацию спирта с адсорбированными на катализаторе продуктами конденсации. В первом случае ряд состоит из циклов реакций: полимеризация — дегидратация, сменяемых через определенное число циклов реакцией циклизации. Во втором случае из циклов реакций: полимеризация — дегидратация — дегидрогенизация (или полимеризация — дегидрогенизация — дегидратация), также сменяемых через определенное число циклов реакцией циклизации. Реакции дегидрогенизации обозначены на схеме (*1*), реакции полимеризации — (*2*), реакции дегидратации — (*3*), реакции циклизации — (*4*). Оба ряда после каждого цикла реакций или циклизации приводят к одним и тем же продуктам. Следуя этой схеме, можно прийти ко все более уплотненным полициклическим системам, являющимся карбоидами. Левый ряд схемы отвечает механизму низкотемпературного углеобразования; правый — механизму высокотемпературного углеобразования.

Схема, несмотря на ее упрощенность, по-видимому, в общих чертах отвечает действительности, так как возможные отклонения от нее, в смысле чередования механизмов левого и правого ряда реакций или осуществления каких-либо внутренних превращений уплотненного вещества, включая отщепление групп, изомеризацию и пр., не предусмотренные в схеме ради большей ясности, не принципиальны и не могут ее отрицать. Кроме того, принимая такую схему, можно найти удовлетворительное объяснение ряду экспериментальных фактов, например наличие ароматики в катализатах и в смолах, очень малое содержание непредельных в углистом веществе (бромное число не более 4); отсутствие фенолов в смолах; наличие карбонильных групп в смолах и в нерастворимом углистом веществе. Хорошо совпадают также данные элементарного анализа низкотемпературной смолы с рассчитанным составом трифениленового производного, указанного в схеме, а также данные анализа высокотемпературного кокса с рассчитанным составом одного из простейших карбоидов, предусмотренных схемой (см. табл. 3). Правда, коксообразное вещество,

Таблица 3

Сопоставление результатов анализов с расчетными данными

Компонент	Средний анализ	Расчет	Средний анализ	Расчет
	смола, экстрагированная из катализатора, обугленного при 270°	трифениленовое производное согласно схеме	коксообразное вещество, полученное при 930°	один из простейших карбоидов, указанных в схеме
Углерод	81,99	84,85	97,78	93,62
Водород	10,40	7,07	1,33	3,55
Кислород	7,58	8,08	0,94	2,83

полученное при 930°, должно представлять собой еще более высокомолекулярную и уплотненную структуру, чем молекула указанного в схеме карбоида, так как содержание водорода и кислорода в нем значительно ниже. Однако его структура аналогична структуре указанного карбоида ввиду сохранения определенного отношения между содержанием водорода и кислорода, которое не должно претерпевать значительного изменения при усложнении карбоидов согласно схеме.

ВЫВОДЫ

1. Показано изменение механизма образования углистого вещества из этилового спирта на катализаторе медь-силикагель, проявляющееся в резком снижении скорости образования продуктов уплотнения при повышении температуры до 600° с последующим ее возрастанием при более высоких температурах.

2. Образование углистого вещества происходит путем многостадийной поликонденсации исходного спирта и продуктов его превращения.

3. Механизм углеобразования при низких температурах имеет стадию предварительного каталитического превращения спирта в альдегид. Высокотемпературный механизм углеобразования, наоборот, осуществляется преимущественно через непосредственную поликонденсацию исходного спирта с продуктами уплотнения, покрывающими катализатор.

4. При переходе от низких температур к высоким состав получающегося углистого вещества обогащается все более высокомолекулярными полициклическими структурами карбоидного типа. Степень уплотнения молекулярной структуры и содержание углерода при этом увеличиваются.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Zannetti, G. Egloff, J. Industr. and Engng. Chem. **9**, 350 (1917).
2. А. А. Саханов и М. Д. Тиличеев, Крекинг в жидкой фазе, М.— Л., Нефтеиздат, НТУ, 1928, стр. 142.
3. М. Д. Тиличеев и В. К. Щиткова, Нефт. хоз., № 1, 51 (1937).
4. Г. И. Краснокутский и М. С. Немцов, Ж. общ. химии **4**, 132 (1934).
5. А. А. Баландин и Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **15**, № 3, 139 (1942).
6. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Докл. АН СССР **34**, 96 (1942).
7. A. Voorhies, Industr. and Engng. Chem. **37**, 318 (1945).
8. А. П. Руденко, Канд. диссертация «Дегидрогенизационная конденсация ароматических углеводородов», М., 1953.
9. C. G. Rudershausen, C. C. Watson, Chem. Engng. Sci. **3**, 110 (1954).
10. И. Я. Тюряев, А. Н. Бушин, Р. К. Михайлов и Е. А. Сарычева, Ж. физ. химии **31**, 93 (1957).
11. А. М. Рубинштейн и Е. П. Грачева, Ж. физ. химии **18**, 725 (1936).
12. А. А. Баландин и В. В. Патрикеев, Докл. АН СССР **40**, 171 (1943).
13. Н. З. Котелков, Ж. прикл. химии **27**, 1019 (1954).
14. S. R. Srinivasan, N. G. Basak, Fuel **36**, № 3, 277 (1957).
15. Д. И. Орочко, Теоретические основы ведения синтеза жидких топлив, Гостоптехиздат, 1951.
16. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **12**, 53 (1942).
17. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111 (1946).
18. M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. 4, 9, 451 (1866); **12**, 143 (1867).
19. S. J. M. Auld, A. E. Dunston, Industr. and Engng. Chem. **13**, 803 (1926).
20. И. Сальников, Азерб. нефт. хоз. **6**, № 10, 30 (1926).
21. R. Cross, Kansas City, Festing. Labor. Bull. **25**, 282 (1928).
22. Т. А. Словохотова, Вестн. МГУ, № 8, 77 (1949).
23. B. T. Brooks, Industr. and Engng. Chem. **18**, 521 (1926).
24. М. С. Немцов, Сб. «Деструктивная гидрогенизация топлив», Л., ОНТИ, Госхимтехиздат, 1934.
25. А. А. Введенский и А. В. Фрост, Ж. общ. химии **2**, 542 (1932).
26. J. C. Dart, R. T. Savage, C. G. Kirbride, Chem. Engng. Progr. 45, 102 (1949).
27. А. П. Руденко и Т. А. Словохотова, Заводск. лаборатория **21** [1], 121 (1955).
28. А. П. Руденко, Автор. свидетельство № 110002, 19, 9, 1956.
29. V. N. Ipatieff, Ber. **34**, 3579 (1901).
30. V. N. Ipatieff, P. Sabatier, J. B. Senderens, E. Peytral, Bull. Soc. Chim. (4), **27**, 34 (1920).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

С. М. САМОЙЛОВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

Подробное исследование фазового состава и кристаллической структуры WS_2-катализаторов до настоящего времени не проводилось. Некоторые ориентировочные выводы сделаны в работах [1, 2] на основании визуального сопоставления рентгенограмм свежих и работавших WS_2-катализаторов, причем ни фазовый состав, ни межплоскостные расстояния в кристаллической решетке, ни параметры элементарной ячейки не определялись. Кристаллическую структуру WS_2-катализаторов нельзя также установить по аналогии со структурой низкотемпературного сульфида молибдена, так как последняя до настоящего времени окончательно не выяснена и в работах [3] и [4] для нее предложены различные модели *. Поэтому настоящая работа посвящена детальному рентгеноструктурному исследованию нескольких образцов WS_2-катализаторов, различных по химическому составу и каталитической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы образцы WS_2-катализаторов 1, 3, 4, 5, полученные разложением при 400° различных партий сульфовольфрамата аммония, не использованные в процессе гидрогенизации и не подвергшиеся никакой обработке; образцы 6, 7, 8, полученные нагреванием образца 3 в токе азота, соответственно до 600, 750 и 1000°; образец 3_{400}, полученный нагреванием образца 3 в высоком вакууме при 400° до постоянного веса; образец 14, полученный разложением сульфовольфрамата аммония при 400, но потерявший активность в процессе гидрогенизации тяжелой фракции нефти; образцы 15 и 16, представлявшие собой соответственно сердцевину и тонкий поверхностный слой таблеток образца 14. Условия приготовления, данные по каталитической активности, а также адсорбционные свойства образцов 3. 6, 7, 8 и 3_{400} подробно описаны нами раньше [6]; для остальных образцов эти данные будут приведены в следующем сообщении. Атомное соотношение вольфрама и серы в исследованных образцах приведено в таблице. В образце 3_{400}, не включенном в таблицу, оно соответствовало формуле $WS_{2,006}$.

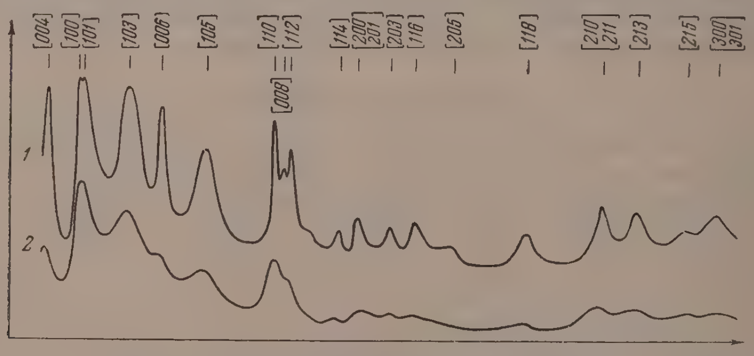
Рентгенограммы для фазового анализа и определения параметров кристаллической решетки были получены в стандартных порошковых камерах (диаметром 57,3 *мм*) по методу Страуманиса. Диаметр образцов, приготовленных без клеящих добавок, составлял 0,4 *мм*. Было получено два ряда рентгенограмм: на излучении Cr и на излучении Co. Экспозиция при съемке с излучением серии K хрома при 2,5 kV и 10 mA на пленке

* Необходимость тщательного фазового анализа WS_2-катализаторов следует также из возможности существования MoS_2 в виде двух различных кристаллических модификаций [5].

рентген XX составляла 4 час., а с излучением серии K кобальта при 30 kV и 14 mA на пленке рентген X — 15 час. Межплоскостные расстояния a всех исследованных образцов, соответствовавшие кристаллической фазе WS_2, и визуально определенная интенсивность I отражений образца 8, у которого кристаллическая структура была хорошо выражена, приведены в таблице. Поскольку, за исключением образцов 7 и 8, линии на рентгенограммах, соответствовавшие фазе WS_2, имели значительную ширину и небольшую по сравнению с фоном интенсивность, граница таких линий была измерена с точностью $\pm 0{,}3$ *мм*. Ошибка в определении межплоскостных расстояний, соответствующая этой точности измерения, $\pm\ \Delta a$, приведена для Cr-излучения в таблице. Параметры кристаллической решетки WS_2 были рассчитаны, исходя из следующих, более точно определенных значений d-образца 8 : 1,573; 1,524; 1,353; 1,292; 1,246 Å (излучение Cr); 1,095; 0,998 Å (излучение Co) — $a = 3{,}14_5$ Å ; $c = 12{,}2_5$ Å *. За исключением образца 16 все исследованные образцы содержали только одну кристаллическую фазу — WS_2.

В образце 16 кроме фазы WS_2 присутствовала мелкокристаллическая фаза NaCl, которой соответствовали на рентгенограммах следующие отражения: I сильная d 2,786; 1,980; 1,259 Å; I средняя d 1,619 Å; I слабая d 1,408 Å.

Рентгенограммы для изучения дефектов кристаллической решетки были получены в камере-монохроматоре КМСП в большой кассете (диаметр 181,9 *мм*) с Co K_α-излучением (50 kV, 12 mA, в вакууме, по способу III (7), на пленке Agfa Laucfilm; продолжительность экспозиции 47 час.), причем образец приклеивался на плексигласовую колодку цапон-лаком; они были профотометрированы на регистрирующем микрофотометре МФ-4 в масштабе 1 : 1. На фигуре в качестве примера приведены фотомет-



Фотометрические кривые рентгенограмм WS_2-катализаторов, полученных по несимметричному методу:

1 — образец 8; *2* — образец 3

рические кривые рентгенограмм образцов 3 и 8. Следует отметить, что фон, который образец 3 давал на рентгенограммах, особенно для больших углов отражения, на рентгенограммах образцов 6, 7, 8 последовательно уменьшался. Дифракционная картина образцов 3_{400}, 14 и 15, если не считать некоторых различий в интенсивности фона, полностью совпадала с образцом 3. Что касается образца 16, то на дифракционную картину, соответствовавшую фазе WS_2 и полностью совпадавшую с образцом 3, налагались узкие, но нерасщепленные на дублет K_{α_1} и K_{α_2} отражения NaCl, интенсивность которых была сравнима с отражениями WS_2. Отра-

* Параметр c элементарной ячейки WS_2 в образце 8, рассчитанный по его межплоскостным расстояниям 1,547 и 2,064 Å, оказался равным $12{,}3_8$ Å.

Таблица

Межплоскостные расстояния d(Å) и состав WS_2-катализаторов

hkl	Cr-излучение											Ошибка	Co-излучение		
	образец 8		образцы										образец 8		образец
	I	d	7	6	3	1	4	5	14	15	16	$\pm d$	I	α	3
002	о. с	6,117	6,075	6,07	6,12	5,97	5,84	5,76	5,95	6,09	5,96	0,16			
004	сл	3,078											ср	3,065	
100	сл	2,716											сл		
101	сл	2,656	2,655	2,663	2,647	2,650	2,637	2,646	2,671	2,661	2,643	0,030	сл	2,621	2,621
103	сл	2,254	2,235	2,250	2,240	2,246	2,238	2,259	2,251	2,260	2,241	0,020	ср	2,249	2,244
006	сл	2,064	2,047										ср	2,047	
105	о. сл	1,813											сл	1,811	
110	с	1,573	1,573	1,578	1,567	1,562	1,572	1,567	1,575	1,561	1,560	0,008	с	1,566	1,563
008	сл	1,547											сл	1,536	
112	ср	1,524	1,524										ср	1,514	
114	о. сл	1,406											о. сл	1,391	
200 }															
201 }	ср	1,353	1,356	1,356	1,356	1,348	1,353	1,355	1,353	1,347	1,354	0,005	сл	1,347	1,347
203	ср	1,292	1,295										сл	1,288	
116	ср	1,246	1,244										ср	1,241	
205													о. сл	1,189	
118													сл	1,095	
210 }													ср	1,025	1,020
211 }															
213														0,998	0,998
Состав	$WS_{2,05}$		$WS_{2,08}$	$WS_{2,16}$	$WS_{2,30}$	$WS_{2,27}$	$WS_{1,92}$	$WS_{2,25}$	$WS_{1,86}$	$WS_{2,06}$	$WS_{1,90}$			$WS_{2,05}$	$WS_{2,30}$

Обозначения: о. с — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; о. сл — очень слабая.

жения, соответствующие малым межплоскостным расстояниям, были получены в большой кассете камеры КМПС с Cu K_α- излучением на пленке Agfa Lauefilm. Образец 8 давал заметные по интенсивности отражения WS_2 под углами 57,7°, 58,7°, 61°, 62°, 66°, 69°, 78°, 80°; наибольший угол отражения для образцов 3 и 14 составлял 58,7°. Продолжительность экспозиции для образца 14 при 38 kV, 12 mA в вакууме по способу III составляла 55 час.

Следует отметить, что воспроизводимость всех полученных в настоящей работе результатов была доказана полным совпадением повторных снимков различных порций одних и тех же образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Фазовый анализ исследованных образцов показал, что в WS_2-катализаторах содержится только одна кристаллическая фаза WS_2, которая, так же как и сульфид вольфрама WS_2, полученный сплавлением вольфрама и серы (8—10), относится к кристаллографической группе D_{6h}^4. Ни избыточный нестехиометрический вольфрам, ни избыточная нестехиометрическая сера не образуют самостоятельной кристаллической фазы. Действительно, на рентгенограмме образца 14 с составом $WS_{1,86}$, снятой с Cu-излучением, даже при самом тщательном рассмотрении нельзя было обнаружить сильного отражения (123) вольфрама, которое не совпадает с отражениями WS_2 и которое в смеси кристаллических W и WS_2 можно заметить, начиная с содержания W, соответствующего формуле $WS_{1,95}$ [8]. В то же время дифракционная картина образца состава $WS_{2,30}$, а также других образцов с избыточной серой не содержала отражений кристаллической серы. Кроме того, образцы 4, 14, 16 с избыточным вольфрамом и образец 3 с избыточной серой не давали отражений этих элементов, близких или совпадавших с отражениями WS_2, так как дифракционная картина, соответствующая фазе WS_2, снятая с Co-излучением, была у этих образцов совершенно аналогична дифракционной картине образца 3_{400}, содержащего W и S в соотношении, близком к стехиометрическому $WS_{2,006}$. Идентичность дифракционных картин образцов, содержавших избыточную серу, с дифракционной картиной образца 3_{400} показывает также, что избыточная сера не образует в WS_2-катализаторе кристаллическую фазу WS_3, возможность самостоятельного существования которой была показана в работе [9]. Таким образом, независимо от соотношения вольфрама и серы, в пределах $WS_{2,30}$— $WS_{1,86}$, в состав WS_2-катализаторов входит только одна кристаллическая фаза WS_2. Таблица показывает, что различия соответствующих межплоскостных расстояний WS_2 всех исследованных образцов не превышали удвоенную ошибку в определении d. Следовательно, в пределах точности (таблица) полученных в настоящей работе данных, параметры кристаллической решетки WS_2 не зависят от соотношения W и S, входящих в состав WS_2-катализаторов, и равны параметрам образца 8.

Сопоставляя вышеизложенные результаты фазового анализа с данными работ [8—10], в которых рентгеноструктурно исследовался сульфид вольфрама, полученный сплавлением W и S, надо отметить следующее. Параметры решетки фазы WS_2 образца 8, который имел хорошо выраженную кристаллическую структуру, и соотношение W : S, близкое к стехиометрическому — $WS_{2,05}$; $a = 3{,}14_5$Å; $c = 12{,}2_5$ Å почти совпадают с данными работы [8]: $a = 3{,}14_6$ Å; $c = 12{,}3_4$ Å, но заметно отличаются от данных работ [9] и [10]: $a = 3{,}18$ Å, $c = 12{,}5$ Å. Изменения в третьем знаке параметров кристаллической решетки сульфида вольфрама при изменении соотношения W : S, отмеченные в работе [8], находятся в пределах точности измерений, сделанных в настоящей работе, и поэтому не противоречат ее результатам. В работах со сплавами W и S [8, 9] было показано, что сульфид вольфрама не может содержать S в количестве, меньшем,

чем $WS_{1,95}$. Неясно, справедлив ли этот вывод для WS_2-катализаторов, полученных разложением $(NH_4)_2WS_4$, а не сплавлением, но если он к ним применим, то избыточный сверх состава $WS_{1,95}$ вольфрам находился в образцах 4, 14, 16 в аморфном состоянии.

Кристаллическую структуру WS_2-катализаторов можно подробнее рассмотреть на примере образца 3 по даваемой им дифракционной картине *. Сравнительно сильное по интенсивности, но расширенное отражение (110) $cl = 0$, более слабое и более широкое отражение (002) и очень слабые (004), (006) с $h = k = 0$ соответствовали элементарным кристаллам в виде небольших тонких пакетов из отдельных слоев WS_2. Кроме того, имелись слабые и широкие отражения (103), (213), соответствовавшие плоскостям, наклоненным к оси третьего порядка, и более сильные отражения $\binom{100}{101}$, $\binom{200}{201}$, $\binom{210}{211}$, каждое из которых можно было отнести к двум различным плоскостям. Еще некоторые отражения, и в том числе (004), (006), можно было с большим трудом различить только на полученных в вакууме рентгенограммах (см. фигуру), остальные обнаружить не удалось.

Отсутствие многих отражений, соответствовавших плоскостям, наклоненным к оси третьего порядка, незначительная интенсивность и большая ширина тех из них, которые можно было наблюдать, показали, что в пакетах отдельные слои WS_2 были смещены друг относительно друга и не составляли поэтому правильной кристаллической структуры. Аналогичную структуру имели образцы 3_{400}, 1, 4, 5, 14, 15, 16, так как дифракционная картина WS_2 этих образцов не отличалась от образца 3. Таким образом, независимо от соотношения W : S в пределах $WS_{2,30}$— $WS_{1,86}$ WS_2-катализаторы имеют неупорядоченную кристаллическую структуру, состоящую из небольших тонких пакетов, образованных беспорядочно смещенными друг относительно друга слоями WS_2.

После кратковременного нагревания образца 3 в атмосфере азота до 600° произошло очень незначительное упорядочение его кристаллической структуры, так как дифракционная картина образца 6 почти не отличалась от образца 3, и только отражения $\binom{210}{211}$ и (213) были выражены более четко. Заметное упорядочение кристаллической структуры образца 3 произошло только после кратковременного нагревания его до 750°. При этом увеличилась толщина пакетов и произошло некоторое упорядочение слоев WS_2 друг относительно друга. Действительно, на рентгенограмме образца 7 по сравнению с образцом 6 увеличилась интенсивность и несколько уменьшилась ширина отражений (006), (112) и появились отражения (203) и (116). На рентгенограмме образца 8 по сравнению с образцом 7 ширина всех отражений уменьшилась, их интенсивность по сравнению с фоном возросла, отражения (100) и (101) разделились и появились (008), (114), (205), (215) и другие отражения кристаллической решетки WS_2 (см. фиг. 1), т. е. после кратковременного нагрева до 1000° произошло дальнейшее значительное упорядочение структуры кристаллов WS_2. Следует отметить, что в пределах точности результатов настоящей работы упорядочение кристаллической структуры при нагреве WS_2-катализаторов происходило без изменения ее параметров. В то же время, поскольку для большинства исследованных образцов точность определения межплоскостных расстояний была невелика, подобная зависимость величины параметров кристаллической решетки WS_2-катализаторов от степени ее упорядоченности остается невыясненной.

Представляет интерес рассмотреть взаимную связь между изменениями

* Сопоставление интенсивности и ширины различных отражений одного и того же образца сделано на основании рентгенограмм, снятых в стандартной порошковой камере. Рентгенограммы, полученные в камере КМСП, и их фотометрические кривые были использованы для сопоставления дифракционной картины различных образцов, так как при несимметричной съемке интенсивность и ширина отражений зависят от расстояния между образцом и пленкой, которое определяется брегговскими углами.

в кристаллической структуре, удельной поверхности, объеме пор и содержании избыточной нестехиометрической серы, которые происходят при термической обработке WS_2-катализаторов *. При этом следует обратить особое внимание на полное совпадение дифракционных картин образцов 3 и 3_{400}; из него следует, что удаление избыточной нестехиометрической серы из образца 3 в сравнительно мягких условиях (400°, высокий вакуум) не изменило его кристаллической структуры. Следовательно, удаление избыточной нестехиометрической серы из WS_2-катализаторов само по себе не вызывает упорядочения их кристаллической структуры. Поэтому упорядочение кристаллической структуры при нагреве до 600—1000° (образцы 6—8) является следствием термической обработки, т. е. рекристаллизации, а не симбатно происходящему при этом удалению нестехиометрической серы. Что касается изменений удельной поверхности и объема пор при термической обработке WS_2-катализаторов, то при температурах выше 400—600° они обусловлены как рекристаллизацией и упорядочением кристаллической структуры, которые приводят к уменьшению удельной поверхности и объема пор, так и удалением избыточной нестехиометрической серы, которое приводит к их увеличению [6], и определяются соотношением глубины этих процессов, которые идут с соизмеримыми скоростями. При температурах ниже 400—600° рекристаллизации практически не происходит, и изменения удельной поверхности и объема пор определяются только выделением избыточной нестехиометрической серы, которое в значительной мере происходит, уже начиная с температуры 200° [6].

В связи с влиянием серы на активность WS_2-катализаторов в литературе неоднократно ставился вопрос, в каком виде избыточная нестехиометрическая сера входит в состав WS_2- (а также в состав MoS_2-) катализаторов [1, 3, 6, 1—15]. Но до настоящей работы этот важный для выяснения механизма действия WS_2-катализаторов вопрос совершенно не был исследован. Поскольку удаление избыточной нестехиометрической серы не изменяет кристаллической структуры WS_2-катализаторов, избыточная сера, которая в них присутствует, не входит в кристаллическую решетку WS_2, в результате дефицита в ней атомов вольфрама.

Для идентификации в составе WS_2-катализаторов аморфной фазы WS_3 (отсутствие кристаллической фазы WS_3 было показано выше) образец 3, содержавший избыточную серу, был помещен на две недели при комнатной температуре в перегнанный сероуглерод, количество которого в 10 раз превышало количество катализатора, причем смесь периодически перемешивалась. После извлечения из сероуглерода катализатор для удаления адсорбированного CS_2 был помещен на 10 дней при комнатной температуре в этиловый спирт, после чего был откачан при комнатной температуре до остаточного давления $8 \cdot 10^{-6}$ *мм* рт. ст. Анализ приготовленного таким образом образца 9 показал полное отсутствие в нем избыточной нестехиометрической серы. В то же время из CS_2, слитого с катализатора и профильтрованного, была выделена при его перегонке сера, которая полностью сгорала при прокаливании на воздухе при 400° в платиновом тигле, не оставляя на тигле никакого налета. Поэтому CS_2 не извлекал из содержавшего избыточную нестехиометрическую серу образца 3 сульфиды вольфрама — ни WS_2, ни WS_3. Следовательно, поскольку под действием CS_2 при комнатной температуре разложение аморфного WS_3 не происходит [9], извлеченная сероуглеродом из WS_2 -катализаторов избыточная нестехиометрическая сера не могла быть в них связана в виде сульфида WS_3. Таким образом, в WS_2-катализаторах, полученных разложением $(NH_4)_2$ WS_4 пр 400° и содержащих избыточную нестехиометрическую серу, исключается присутствие не только кристаллической фазы

* Здесь рассмотрено влияние термической обработки на свойства WS_2-катализаторов в условиях, при которых побочные химические реакции не происходят, т. е. в высоком вакууме или в инертной среде.

WS_3, о чем было сказано выше, но и аморфного WS_3, что согласуется с данными о неустойчивости WS_3 при температуре выше 170° [9].

Данные по структуре WS_2-катализаторов представляют интерес для выяснения кристаллической структуры низкотемпературного сульфида молибдена. Действительно, по аналогии с результатами настоящей работы можно сделать вывод, что предложенная Мерингом и Левиалди [3] дефектная структура низкотемпературного сульфида молибдена типа FeS, при которой избыточная сера входит в состав кристаллической решетки, является неправильной. Наоборот, получают подтверждение и дополнение указания в работе [4] на смещение отдельных слоев MoS_2 друг относительно друга и упорядочение кристаллической решетки низкотемпературного сульфида молибдена при его нагревании.

На примере образца 14 и полученных из него образцов 15 и 16 можно видеть, что потеря активности WS_2-катализатором в процессе деструктивной гидрогенизации может происходить без изменения фазового состава и структуры кристаллической решетки как сердцевины, так и всего объема таблетки. Действительно, не считая отражений NaCl для образца 16, дифракционная картина образцов 14, 15 и 16 отличалась от образца 3 только повышенным фоном, который был вызван отложившимся на катализаторах в процессе работы коксом. Вместе с тем фазовый состав образца 16 показывает, что при наличии солей в сырье для гидрогенизации они могут отлагаться в тонком поверхностном слое таблеток WS_2-катализаторов. Что касается параметров кристаллической решетки фазы WS_2, то падение активности WS_2-катализатора в процессе деструктивной гидрогенизации также может во всем объеме таблетки происходить без их изменения. Однако, поскольку линии, соответствующие фазе WS_2, имели на рентгенограммах рассматриваемых образцов сильно размытые края, этот вывод справедлив только в пределах точности определений в настоящей работе (см. таблицу).

ВЫВОДЫ

1. Проведено рентгеноструктурное исследование WS_2-катализаторов с различным соотношением W : S и различной каталитической активностью.

2. Независимо от соотношений W : S (в пределах $WS_{2,30}$ — $WS_{1,862}$) WS_2-катализаторы состоят только из одной кристаллической фазы WS с одинаковыми параметрами решетки.

3. WS_2-катализаторы с избыточным по сравнению со стехиометрической формулой WS_2 содержанием серы не содержат сульфида шестивалентного вольфрама WS_3.

4. Избыточная, нестехиометрическая сера не входит в состав кристаллической структуры WS_2 в результате дефицита в ней атомов вольфрама.

5. Кристаллическая структура фазы WS_2 является неупорядоченной; она состоит из небольших тонких пакетов, образованных беспорядочно смещенными друг относительно друга слоями WS_2. При кратковременном нагреве WS_2-катализаторов заметное упорядочение кристаллической структуры происходит только выше 700°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).
2. И. В. Калечиц, К. А. Павлова и С. М. Самойлов, Труды Вост. сиб. фил. АН СССР, вып. 4, 1956, стр. 123.
3. J. Méring, A. Lévialdi, Compt. rend. 213, 798 (1941).
4. H. Arnfelt, Ark. Matemat. Astron. Fysik. Abt. B 23, № 2, 23/6, Stockholm, 1932.

5. R. E. Bell, R. E. Herfert, J. Am. Chem. Soc. 79, 3351 (1957).
6. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1158.
7. С. С. Квитка, Е. В. Колонцова и М. М. Уманский, Изв. АН СССР, серия физ. 16, 372 (1952).
8. P. Ehrlich, Z. anorg. Chem. 257, 247 (1948).
9. O. Glemser, H. Sauer, P. König, Z. anorgan. Chem. 257, 241 (1948).
10. A. Van Arkel, Recueil trav. chim. 45, 437 (1926).
11. W. Krönig, Die katalytische Druckhydrierung von Kohlen, Teeren und Minerallen, Berlin, Springer — Verlag, 1950.
12. Э. Донат, Сб. Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций, ИЛ, 1959, стр. 255.
13. А. В. Лозовой и С. А. Сенявин, Сб. статей по общей химии 2, 1035, 1953; Ж. орган. химии 24, 1803 (1954).
14. F. E. T. Kingman, Trans. Faraday Soc. 33, 784 (1937).
15. G. M. Schwab, H. Nakamura, Z. physik. Chem. 41, 189 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. А. БАБАЕВА, З. К. МАЙЗУС и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СТАДИЙ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ИЗОБУТАНА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА

В нашей предыдущей работе [1] было установлено, что процесс окисления изобутана в присутствии HBr протекает в две последовательные макроскопические стадии. В первой стадии образуются гидроперекись трет. бутила и небольшие количества трет. бутилового спирта; во второй стадии происходит взаимодействие этой перекиси с исходным углеводородом и распад перекиси, причем образуются трет.бутиловый спирт и ацетон. В работах одного из нас [2] обращалось внимание на то, что наличие в сложном химическом процессе разделяющихся во времени макроскопических стадий позволяет эффективно управлять реакцией путем воздействия на эти стадии. В связи с этим целесообразно детальное кинетическое изучение макроскопических стадий и их сопряжения в сложном химическом процессе. Окисление изобутана в присутствии HBr является подходящим объектом для такого исследования, поскольку разделение макроскопических стадий в этой реакции является весьма четким.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

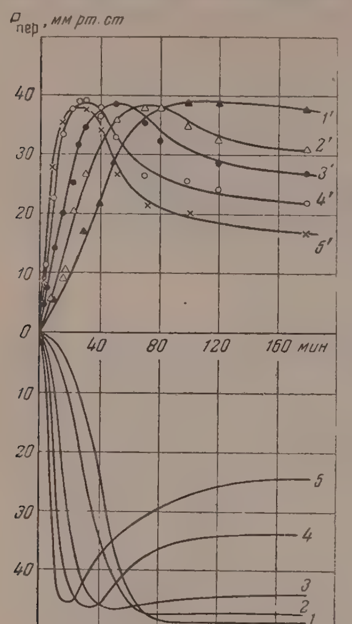
В настоящей работе изучено влияние давления, температуры, соотношения компонентов исходной смеси (i-C_4H_{10}, O_2 и HBr) на кинетику макроскопических стадий реакций. В качестве кинетических характеристик реакции выбраны изменения давления реагирующей смеси (ΔP) и концентрации гидроперекиси по ходу реакции. Эти характеристики достаточно полно отражают кинетику процесса.

Увеличение начального давления исходной смеси при неизменном соотношении между компонентами смеси и одной и той же температуре приводит к пропорциональному увеличению глубины падения давления и, следовательно, к увеличению количеств перекиси, образующейся в первой стадии реакции. При этом относительные количества гидроперекиси в пересчете на исходный изобутан остаются постоянными, т. е. никакого специфического влияния начального давления исходной смеси не наблюдается.

Интересные результаты были получены при изучении влияния на реакцию изменения температуры (фиг. 1). С увеличением температуры скорость протекания первой стадии реакции (как по изменению давления, так и по количеству образующейся перекиси) увеличивается. При этом максимальная концентрация гидроперекиси (и соответственно падение давления в системе) всегда достигает одной и той же величины.

Если рассматривать реакцию окисления изобутана как обычную сложную цепную реакцию без разделенных во времени макроскопических стадий, то наблюдаемое явление постоянства максимальной концентрации гидроперекиси не может быть объяснено с точки зрения общепринятых представлений. В самом деле, если бы распад гидроперекиси начинался сразу же после появления ее в реагирующей смеси, то увеличение

температуры, приводящее к различному увеличению скоростей образования и расходования гидроперекиси, должно было привести к изменению максимальной концентрации гидроперекиси, величина которой была бы различна для каждой данной температуры.



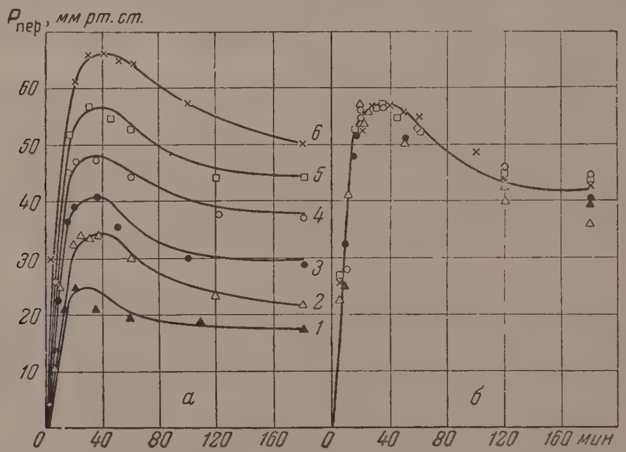
Наблюдаемая на опыте независимость величины максимальной концентрации гидроперекиси от температуры, по-видимому, связана с наличием в механизме окисления изобутана в присутствии HBr двух последовательных, разделенных во времени, макроскопических стадий. Вторая стадия процесса—окисление изобутана гидроперекисью трет.бутила—начинается лишь после того, как в реагирующей смеси накопится достаточное количество гидроперекиси, т. е. после того как полностью завершится первая стадия процесса.

Фиг. 1. Кинетические кривые падения давления (1—5) и образования третичной гидроперекиси бутила (1'—5') при разных температурах (состав смеси 125 *мм* i-C_4H_{10} + 63 *мм* O_2 + 12 *мм* HBr)

1,1' — $T = 140°$; *2,2'* — $T = 150°$; *3,3'* — $T = 160°$; *4,4'* — $T = 170°$; *5,5'* — $T = 180°$

Таким образом, в данном случае мы имеем еще один пример реакции, в течение которой происходит смена механизма процесса, аналогично тому как это имело место, например, в работе по окислению ацетальдегида [3].

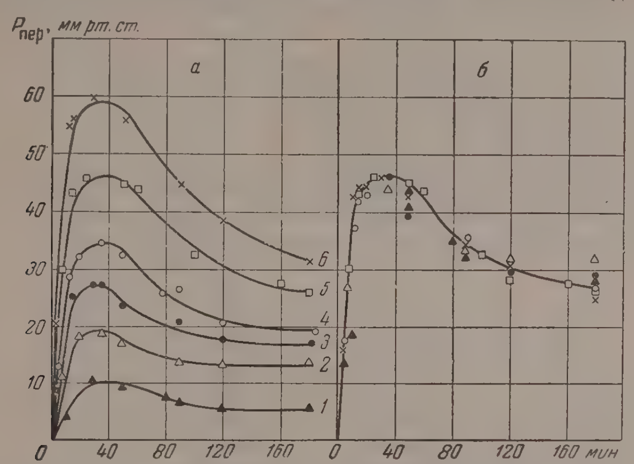
Глубина протекания второй стадии реакции зависит от температуры. При 180° во второй стадии расходуется более половины первоначально



Фиг. 2, *а*. Кинетические кривые образования гидроперекиси при $T=170°$ в смесях с разными концентрациями кислорода (125 *мм* i-C_4H_{10} + 12 *мм* HBr). Парциальные упругости кислорода составляют *1*— 40 *мм*; *2*—63 *мм*; *3* — 80 *мм*; *4* — 100 *мм*; *5* — 125 *мм*; *6* — 200 *мм*;

Фиг. 2, *б*. Совмещение кинетических кривых фиг. 2, *а* с кривой образования перекиси в смеси 125 *мм* i-C_2H_{10} + 125 *мм* O_2 + 12 *мм* HBr путем изменения масштаба ординаты

образовавшейся гидроперекиси. При 140° расходование гидроперекиси после достижения максимальной концентрации практически не происходит. Энергии активации обеих стадий реакции, вычисленные по коэффи-

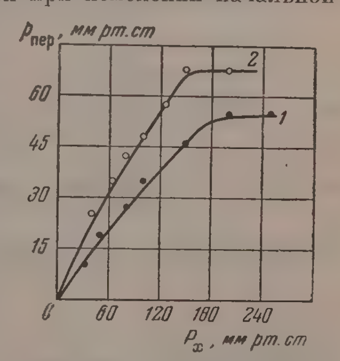


Фиг. 3, *а*. Кинетические кривые образования гидроперекиси при $T=170°$ в смесях с разными концентрациями изобутана (100 *мм* O_2 + 12 *мм* HBr). Парциальные упругости изобутана составляют: *1* — 32 *мм*; *2* — 50 *мм*; *3* — 80 *мм*; *4* — 100 *мм*; *5* — 150 *мм*; *6* — 200 *мм*; Фиг. 3,*б*. Совмещение кинетических кривых 3,*а* с кривой образования перекиси в смеси 150 *мм* $i\text{-}C_4H_{10}$ + 100 *мм* O_2 + 12 *мм* HBr путем изменения масштаба ординаты фиг. 3, *б*

циентам преобразования кинетических кривых, равны для первой стадии 16,4 *ккал/моль* и для второй 8,5 *ккал/моль*.

Было также изучено влияние на реакцию состава исходной смеси (изменялось давление каждого из трех компонентов смеси при сохранении постоянным парциальных упругостей двух других компонентов).

На фиг. 2 показаны кинетические кривые накопления гидроперекиси при изменении содержания кислорода в исходной смеси. Аналогичный вид имеют кривые накопления гидроперекиси при изменении начальной концентрации изобутана (фиг. 3). В обеих сериях опытов кинетические кривые могут быть совмещены с одной из них, принятой за стандартную, путем простого изменения масштаба оси ординат. Результаты подобного

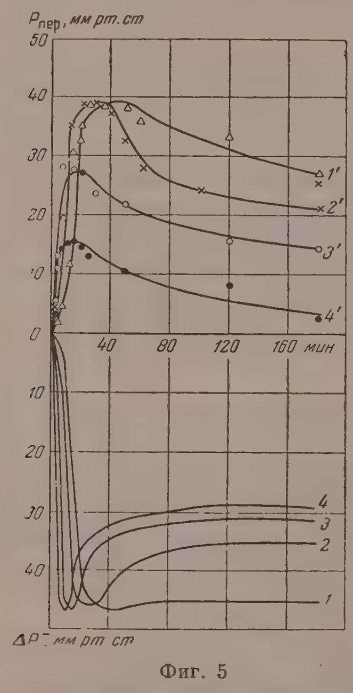


Фиг. 4. Зависимость конечных выходов гидроперекиси при увеличении содержания в смеси одного из компонентов: P_x — парциальное давление компонента смеси, количество которого изменяется: *1* — меняется содержание изобутана при постоянных количествах кислорода (100 *мм* рт. ст.) и HBr (12 *мм* рт. ст.), *2* — меняется содержание кислорода при постоянных количествах изобутана (125 *мм* рт. ст.) и HBr (12 *мм* рт. ст.)

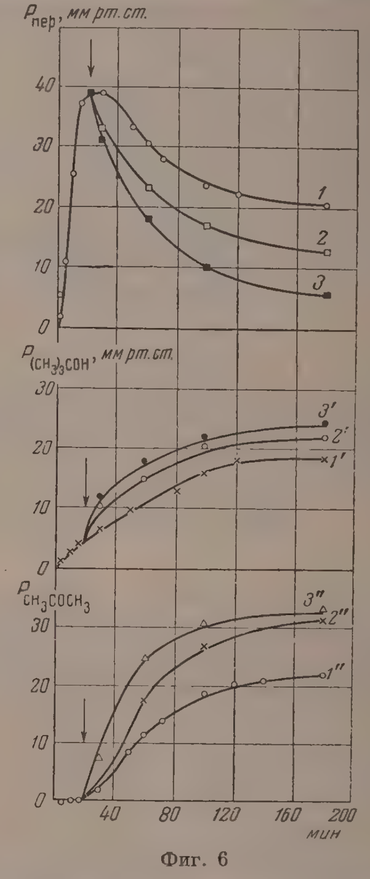
преобразования приведены на рис. 2,*б* и 3,*б*. Таким образом, кинетический закон реакции сохраняется при всех составах смеси, и меняется лишь «глубина» протекания процесса. Отчетливо выступает также и неоднократно отмечавшееся в работах одного из нас явление предела для превращения горючего при медленном окислении [4]. Здесь, как и в огромном большинстве других случаев окисления углеводородов, окисление или пре

кращается вовсе, или изменяется его механизм после израсходования примерно половины горючего. Кроме того, при изменении соотношения углеводород: кислород максимальная глубина превращения обычно соответствует превращению примерно половины того из компонентов, который взят в недостатке. В данном случае это свойство реакции также проявляется с полной отчетливостью: максимальная концентрация гидроперекиси равна примерно половинному количеству компонента, взятого в недостатке (фиг. 4).

Кинетические кривые накопления гидроперекиси при изменении содержания в исходной смеси бромистого водорода приведены на фиг. 5.



Фиг. 5



Фиг. 6

Фиг. 5. Кинетические кривые падения давления (*1—4*) и образования гидроперекиси (*1'—4'*) при разных концентрациях HBr (125 *мм* i-C_4H_{10} + 63 *мм* O_2):

1,1' — 6 *мм* HBr; *2,2'* — 12 *мм*; *3,3'* — 20 *мм*; *4,4'* — 40 *мм*

Фиг. 6. Опыты с введением дополнительных количеств HBr в момент достижения максимальной концентрации гидроперекиси:

1,1', 1'' — кинетические кривые образования перекиси, спирта и ацетона в смеси 125 *мм* i-C_4H_{10} + + 63 *мм* O_2 и 12 *мм* HBr соответственно; *2,2'2''* — то же с добавкой 10 *мм* HBr в момент достижения максимальной концентрации гидроперекиси; *3,3', 3''* — то же при добавке 20 *мм* HBr

Максимальная концентрация гидроперекиси существенно уменьшается при увеличении парциального давления HBr в смеси. Это находится в соответствии с данными других авторов [5], указывающими на ускорение распада гидроперекиси в присутствии HBr. Наряду с этим в условиях наших опытов не наблюдается никакого изменения глубины падения давления при реакции. Этот факт может указывать лишь на то, что во всех случаях глубина превращения в гидроперекись остается одной и той же, а процессы последующего превращения гидроперекиси, катализированные

HBr, протекают без изменения давления. Таким образом, начальная макроскопическая стадия окисления изобутана в гидроперекись третичного бутила снова проявляется вполне отчетливо.

Катализирующее действие HBr на процесс распада гидроперекиси с образованием ацетона и на реакцию ее взаимодействия с изобутаном с образованием спирта подтверждается также специально поставленными опытами. В этих опытах после образования максимальной концентрации гидроперекиси в реагирующую смесь дополнительно вводились различные количества HBr (фиг. 6). При этом расход гидроперекиси при добавках HBr существенно ускоряется (кривые *2* и *3* по сравнению с кривой *1* фиг. 6). В соответствии с этим количества образующегося третичного бутилового спирта (кривые $2'$ и $3'$ по сравнению с кривой $1'$, фиг. 6) и ацетона (кривые $2''$ и $3''$ по сравнению с кривой $1''$ фиг. 6) увеличивались.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Отличительной особенностью изучаемого процесса является смена режима реакции, заключающаяся в переходе от процесса окисления изобутана молекулярным кислородом к процессу окисления связанным кислородом гидроперекиси трет. бутила. Специальными опытами было установлено, что ацетон и спирт, являющиеся продуктами распада гидроперекиси, тормозят образование гидроперекиси. Можно предположить, что торможение связано с образованием из указанных продуктов менее активных радикалов, нежели радикалы RO_2, ведущие цепь окисления. Обозначив концентрацию тормозящих продуктов через P, получаем следующую упрощенную схему реакции:

$HBr + O_2 \xrightarrow{W_0} HO^{\bullet}_2 + Br^{\bullet}$; $RH \rightarrow R^{\bullet}$ (зарождение радикалов)

$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{K_1} RO^{\bullet}_2$; $RO^{\bullet}_2 + RH \xrightarrow{K_3} ROOH$ (развитие цепи)

$ROOH \xrightarrow{K_3} RO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$ (вырожденное разветвление, скорость которого очень мала по сравнению со скоростью зарождения цепи $W_0 \gg K_3[ROCH]$)

$(HBr) + ROOH \xrightarrow{K_4} P$ (образование тормозящего продукта)

$P + RO_2 \xrightarrow{K_5} Y$ (образование мало активного радикала)

$RO^{\bullet}_2 \xrightarrow{K_6}$ обрыв цепи (линейный)

$RO^{\bullet}_2 + HBr \xrightarrow{K_7} HBrO + RO^{\bullet}$ (реакция расходования HBr в процессе окисления)

Скорость изменения концентраций ROOH, P и HBr может быть записана в виде следующей системы уравнений:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = K_2[RO_2][RH] - K_4[ROOH][HBr]; \quad (1)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = K_4[ROOH][HBr]; \quad (2)$$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = K_7[HBr][RO_2]. \quad (3)$$

Концентрация радикалов RO_2 находится из условия стационарности

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = K_0[HBr][O_2] - K_5[P][RO_2] - K_6[RO_2] = 0,$$

откуда

$$[RO_2] = \frac{W_0}{K_5[P] + K_6}.$$

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

И. С. МОРОЗОВ и Д. Я. ТОПТЫГИН

К ТЕРМОДИНАМИКЕ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДОВ ТАНТАЛА, НИОБИЯ, ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ И АЛЮМИНИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время в химии и технологии редких элементов тантала, ниобия, титана, циркония и гафния приобретают большое значение соединения, образуемые хлоридами этих элементов с хлоридами щелочных металлов. Хорриган [1] получил чистый четыреххлористый цирконий термическим разложением гексахлорцирконата натрия Na_2ZrCl_6. Шосбергер [2] рекомендует получать чистый четыреххлористый титан в промышленном масштабе разложением гексахлортитаната калия K_2TiCl_6. Очистка четыреххлористого титана от хлорного железа и хлористого алюминия производится при помощи хлористого натрия, так как хлористый алюминий и хлорное железо образуют с хлористым натрием прочные соединения $NaAlCl_4$ и $NaFeCl_4$, практически не летучие до температуры 500°. Аналогично могут быть очищены от алюминия и железа пентахлориды ниобия и тантала.

Электролиз хлоридов циркония, гафния, титана, ниобия и тантала в расплаве хлористых и фтористых солей щелочных металлов является одним из перспективных методов получения этих элементов в металлическом состоянии. Для изучения процессов, происходящих в расплаве, и для выяснения возможности использовать в качестве электролита комплексные хлориды необходимо знать их термическую устойчивость и некоторые термодинамические величины.

Нами изучена термическая устойчивость некоторых гексахлортитанатов [3], гексахлорцирконатов и гексахлоргафнатов [4, 5], гексахлортанталатов и гексахлорниобатов [6—8] и тетрахлоралюминатов [6, 8] щелочных металлов. На основании этих работ, а также результатов, не вошедших в приведенные выше статьи, для перечисленных комплексных хлоридов рассчитан ряд термодинамических функций.

В табл. 1 приведены свойства индивидуальных хлоридов, которые образуются при переработке хлорным методом комплексного редкоэлементного сырья. Теплоты плавления хлоридов вычислены по уравнению Шредера

$$\Delta H_{пл} = 4{,}575 . T_1 \cdot T_2 \frac{\lg N_1 - \lg N_2}{T_1 - T_2} .$$

Теплоты плавления $NbCl_5$, $TaCl_5$, $AlCl_3$, и $VOCl_3$ вычислены на основании диаграмм плавкости систем, образуемых этими хлоридами с четыреххлористым титаном. Теплота плавления VCl_4 вычислена из данных для систем VCl_4 — $VOCl_3$ и VCl_4 — CCl_4, а для четыреххлористого титана — по данным системы $TiCl_4$ — $VOCl_3$. Величины теплот плавления $AlCl_3$, $NbCl_5$, $TaCl_5$ и $TiCl_4$ хорошо совпадают с имеющимися в литературе данными , полученными другими методами (калориметрическим и по разности теплот сублимации и испарения). Например, вычисленная по уравнению Шредера $\Delta H_{пл}$ для четыреххлористого титана равна 2,33 *ккал/моль*, а в литературе приводятся значения от 2,23 до 2,45 *ккал/моль*. Теплоты плавле-

Таблица 1

Соединение	Температура плавления в °С	$\Delta H_{пл}$ в ккал/моль	$\Delta S_{пл}$ в кал/моль·град	Упругость пара в мм рт. ст.	Температура кипения в °С	$\Delta H_{исп}$ в ккал/моль	Ссылки на литературу
$TiCl_4$	—24	2,33	9,4	$\lg P = -\frac{2850}{T} - 5,90 \lg T + 25$	136	8,4	[9,24]
VCl_4	—36	2,24	9,5	$\lg P = -\frac{2180}{T} + 8,09$	145	10,0	[9,19,20]
$VOCl_3$	—79,5	2,00	10,3	$\lg P = -\frac{1900}{T} + 7,63$	127	8,7	[9,17,18]
$NbCl_5$	204	8,8	18,4	$\lg P = -\frac{2885}{T} + 8,36$	253	13,2	[10,21—23]
$TaCl_5$	216,5	8,9	18,2	$\lg P = -\frac{2975}{T} + 8,68$	240	13,6	[10,21—23]
$AlCl_3$	193	6,9	14,8	$\lg P = -\frac{6360}{T} + 3,77 \lg T - 6,12 \cdot 10^{-3} T + 9,66$ (Al_2Cl_6)	180 (субл.)	26,7	[10,24]
$FeCl_3$	303	10,5	19,2	$\lg P = -\frac{6520}{T} - 15,11 \lg T + 55,70$ (Fe_2Cl_6)	319	12,2	[11,12,24]
$ZrCl_4$	436	7,6	10,6	$\lg P = -\frac{6600}{T} - 1,61 \lg T - 1,78 \cdot 10^{-3} T + 19,35$	331 (субл.)	25,3	[4,24]
$HfCl_4$	(432)	7,0	9,9	$\lg P = -\frac{5390}{T} + 12,00$	314 (субл.)	24,6	[5,13,26]

Таблица 2

Соединение	Температура плавления в °C	Упругость пара $MeCl_4$ над соединениями $Me'_2 Me^{IV}Cl_6$ в *мм* рт. ст.	Температура разложения в °C	$\Delta H_{разл}$ в *кал/моль*	$\Delta S_{разл}$ в *кал/моль·град*	$\Delta F_{разл}$ в *кал/моль*	Температурный интервал в °C	Ссылки на литературу
Cs_2TiCl_6	—	$\lg P = -\frac{7350}{T} + 9,77$	795	33 600	31,5	33600—31,5. T	480—655	[3]
Rb_2TiCl_6	—	$\lg P = -\frac{7280}{T} + 10,03$	745	33 300	32,7	33300—32,7. T	410—635	[3]
K_2TiCl_6	—	$\lg P = -\frac{7150}{T} + 11,23$	580	32 700	38,2	32700—38,2. T	380—490	[3]
Tl_2TiCl_6	—	$\lg P = -\frac{7390}{T} + 12,18$	520	33 800	42,5	33800—42,5. T	300—410	[3]
Cs_2ZrCl_6	805	$\lg P = -\frac{11360}{T} + 11,80$	—	51 900	40,8	51900—40,8. T	700—800	[4,5]
K_2ZrCl_6	798	$\lg P = -\frac{11300}{T} + 13,40$	—	51 750	48,1	51750—48,1. T	650—790	[4,5]
Na_2ZrCl_6	648	$\lg P = -\frac{5640}{T} + 8,54$	—	25 800	25,9	25800—25,9. T	432—630	[4,5]
Cs_2HfCl_6	820	$\lg P = -\frac{11930}{T} + 10,24$	—	54 500	33,7	54500—33,7. T	740—820	[4,5]
K_2HfCl_6	802	$\lg P = -\frac{11830}{T} + 13,33$	—	54 100	47,8	54100—47,8. T	700—790	[4,5]
Na_2HfCl_6	660	$\lg P = -\frac{5690}{T} + 8,47$	—	26 000	25,6	26000—25,6. T	450—650	[4,5]

Таблица 3

Соединение	Температура плавления в °C	Упругость пара $MeCl_5$ над соединениями Me′ MeV Cl_6 в *мм* рт. ст.	Температура разложения в °C	$\Delta H_{разл}$ в *кал/моль*	$\Delta S_{разл}$ в *кал/моль·град*	ΔF разложения в *кал/моль*	Температурный интервал в °C	Ссылки на литературу
$CsTaCl_6$	548	$\lg P = -\frac{7350}{T} + 9{,}92$	770	33 600	32,2	33 600—32,2. T	550—800	[6]
$KTaCl_6$	—	$\lg P = -\frac{5000}{T} + 8{,}65$	594	22 900	26,4	22 900—26,4. T	300—700	[6]
$KNbCl_6$	(365)	$\lg P = -\frac{4400}{T} + 8{,}15$	562	20 100	24,0	20 100—24,0. T	350—550	[6]
NH_4TaCl_6	304	$\lg P = -\frac{3774}{T} + 8{,}38$	413	17 250	25,2	17 250—25,2. T	190—330	[8]
NH_4NbCl_6	295*	$\lg P = -\frac{5090}{T} + 11{,}77$	300	23 200	40,7	23 200—40,7. T	200—260	[8]
$NaTaCl_6$	470*	$\lg P = -\frac{4030}{T} + 9{,}15$	370	18 400	28,7	18 400—28,7. T	175—350	[12]
$NaNbCl_6$	430*	$\lg P = -\frac{5000}{T} + 11{,}80$	287	22 900	40,8	22 900—40,8. T	150—270	[7]

* Соединение плавится инконгруэнтно.

ния VCl_4 и $VOCl_3$ в литературе отсутствуют. Для хлорного железа в табл. 1 приведена теплота плавления, рассчитанная по данным системы $FeCl_3$ — $NaFeCl_4$. В системе $TiCl_4$ — $FeCl_3$ имеются большие отклонения от идеальности, вследствие чего теплота плавления $FeCl_3$, рассчитанная по данным этой системы, сильно отличается от литературных данных.

Для четыреххлористого циркония $\Delta H_{пл}$ вычислено по данным системы $ZrCl_4$ — $NbCl_5$, а для $HfCl_4$ — по данным систем тетрахлорид гафния — хлорид щелочного металла. Для всех этих хлоридов рассчитано изменение энтропии при плавлении по формуле

$$\Delta S_{пл} = \frac{\Delta H_{пл}}{T_{пл}} .$$

При помощи приведенных в таблице уравнений, выражающих зависимость упругости пара хлоридов от температуры, рассчитаны теплоты их испарения и температуры кипения.

В табл. 2 и 3 сопоставлены свойства гексахлортитанатов, гексахлорцирконатов, гексахлоргафнатов, гексахлорниобатов и гексахлортанталатов, которые при нагревании разлагаются по реакциям

$$Me_2TiCl_6 \rightleftarrows 2MeCl + TiCl_4 \qquad MeNbCl_6 \rightleftarrows MeCl + NbCl_5$$
$$Me_2ZrCl_6 \rightleftarrows 2MeCl + ZrCl_4 \qquad MeTaCl_6 \rightleftarrows MeCl + TaCl_5$$
$$Me_2HfCl_6 \rightleftarrows 2MeCl + HfCl_4$$

В таблицах приведены уравнения, выражающие зависимость упругости пара хлоридов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала над соответствующими комплексными соединениями от температуры. На основании этих уравнений вычислены теплоты реакций, изменения энтропии и изменения свободной энергии реакций разложения комплексных соединений.

Так как в настоящем случае $K_p = P$ (случай образования одного летучего продукта), то, представляя зависимость константы равновесия реакции от температуры в виде уравнения

$$\lg K_p = \lg P = -\frac{A}{T} + B$$

или

$$\lg P = -\frac{\Delta H}{4{,}575 \cdot T} + \frac{\Delta S}{4{,}575} \qquad (1)$$

легко находим значения ΔH и ΔS

$$\Delta H = A \cdot 4{,}575 \ \textit{кал/моль}; \quad \Delta S = B \cdot 4{,}575 \ \textit{кал/моль} \cdot \textit{град}.$$

Изменение свободной энергии реакции разложения вычислялось по уравнению $\Delta F = -4{,}575\ T \lg Kp$ или в данном случае

$$\Delta F = -4{,}575\ T \lg P. \qquad (2)$$

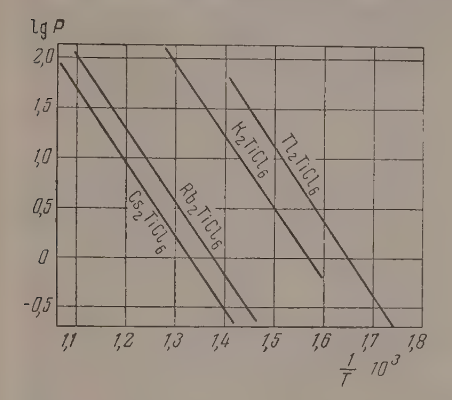
Полученные для изменения свободной энергии уравнения содержат только два члена, так как для ΔH и ΔS не учитывалась зависимость от температуры. Полученные данные недостаточно точно передают зависимость ΔF от температуры, но вполне пригодны для приближенных расчетов.

Температуры плавления соединений, кроме гексахлортитанатов, получены на основании данных термического анализа соответствующих систем. Температуры разложения комплексных соединений вычислены экстраполяцией из уравнений для упругости пара летучего хлорида над соединением *. Температура разложения не вычислялась для гексахлорцирконатов и гексахлоргафнатов, так как эти соединения обладают зна-

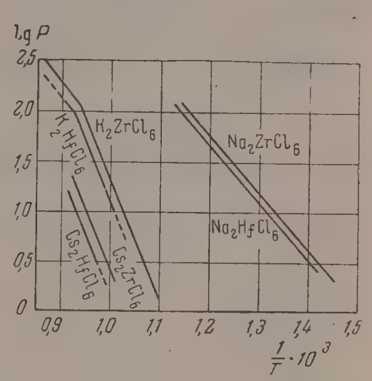
* По данным термического анализа, полученным в нашей лаборатории, температуры разложения гексахлортитанатов несколько ниже.

чительной теплотой плавления и экстраполяция привела бы к большим ошибкам. Для всех остальных соединений на кривых упругости пара не удалось проследить излом, соответствующий плавлению этих соединений, очевидно, вследствие небольшой величины теплоты их плавления.

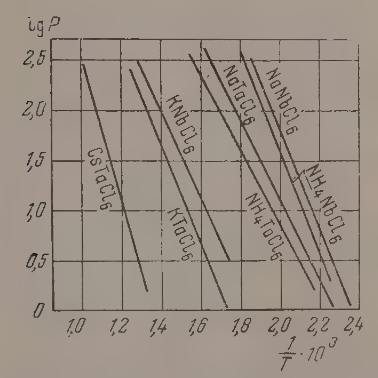
На фиг. 1 изображена в полулогарифмических координатах зависимость от температуры упругости пара четыреххлористого титана над гек-



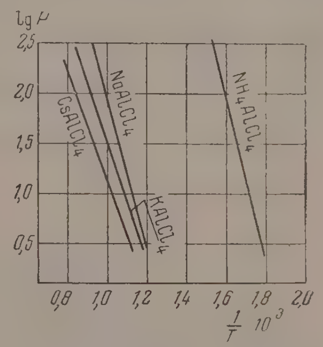
Фиг. 1. Упругость пара четыреххлористого титана над гексахлортитанатами цезия, рубидия, калия и таллия



Фиг. 2. Упругость пара тетрахлоридов циркония и гафния над гексахлорцирконатами и гексахлоргафнатами цезия, калия и натрия



Фиг. 3. Упругость пара пентахлоридов тантала и ниобия над гексахлортанталатами и гексахлорниобатами щелочных металлов и аммония



Фиг. 4. Упругость пара тетрахлоралюминатов щелочных металлов

сахлортитанатами цезия, рубидия, калия и для сравнения таллия. На фиг. 2 изображены аналогичные кривые для гексахлорцирконатов и гексахлоргафнатов цезия, калия и натрия.

На фиг. 3 представлены кривые упругости пара пентахлоридов тантала и ниобия над гексахлортанталатами и гексахлорниобатами щелочных металлов и аммония.

Из таблиц и фигур видно, что из изученных соединений элементов четвертой группы наибольшей термической устойчивостью отличаются гексахлоргафнаты, а наименьшей — гексахлортитанаты. Соединение Na_2TiCl_6 вообще не удалось получить, а соответствующие соединения циркония и гафния являются довольно прочными. В зависимости от природы катиона внешней сферы термическая устойчивость меняется следующим обра-

Таблица 4

Соединение	Температура плавления в °С	Упругость пара в *мм* рт. ст.	Температура кипения в °С	$\Delta H_{исп.}$ в *кал/моль*	$\Delta S_{исп.}$ в *кал/моль град*	$\Delta F_{исп}$ в *кал/моль*	Температурн. интервал в °С	Ссылки на литературу
$CsAlCl_4$	377	$\lg P = -\frac{4550}{T} + 5,46$	~1500	20 800	11,8	$20\,800 - 11,8 \cdot T$	600—900	[6]
$KAlCl_4$	256	$\lg P = -\frac{6090}{T} + 7,60$	1017	27 850	21,6	$27\,850 - 21,6 \cdot T$	600—800	[14,16]
$NaAlCl_4$	152	$\lg P = -\frac{7600}{T} + 9,53$	870	34 800	30,4	$34\,800 - 30,4 \cdot T$	550—750	[15,16]
NH_4AlCl_4	304	$\lg P = -\frac{8100}{T} + 14,87$	402	37 050	54,9	$37\,050 - 54,9 \cdot T$	290—370	[8,25]
$NaFeCl_4$	158	$\lg P = -\frac{3900}{T} + 5,80$	1060	17 800	13,4	$17\,800 - 13,4 \cdot T$	500—800	

зом: $Cs_2TiCl_6 > Rb_2TiCl_6 > K_2TiCl_6 > Tl_2TiCl_6$. Радиус Tl^{+1} равен радиусу Rb^{+1}, но термическая устойчивость Tl_2TiCl_6 значительно меньше устойчивости Rb_2TiCl_6 и даже K_2TiCl_6. Термическая прочность гексахлорцирконатов и гексахлоргафнатов по ряду цезий—калий—натрий также уменьшается. Термическая прочность гексахлортанталатов и гексахлорниобатов меняется в том же направлении: $CsTaCl_6 > KTaCl_6 > NH_4TaCl_6$ и $KNbCl_6 > NH_4NbCl_6 > NaNbCl_6$, причем $KTaCl_6 > KNbCl_6$. Обращает на себя внимание тот факт, что величины теплот разложения всех четырех гексахлортитанатов весьма близки друг к другу, тогда как в остальных случаях они увеличиваются от натрия к цезию.

Все изученные соединения плавятся без разложения, за исключением гексахлорниобатов аммония и натрия (для гексахлортитанатов характер плавления неизвестен, но, по-видимому, по крайней мере часть из них плавится инконгруэнтно). Температуры плавления конгруэнтно плавящихся соединений увеличиваются в том же направлении, что и их термическая устойчивость (от натрия к цезию). Термическая устойчивость соединений, образуемых хлоридами циркония и гафния с одним и тем же хлоридом щелочного металла, очень близка. Аналогичная картина наблюдается для тантала и ниобия, за исключением гексахлортанталата и гексахлорниобата аммония. Эти соединения резко отличаются по своей термической прочности, причем NH_4TaCl_6 плавится конгруэнтно, а NH_4NbCl_6 плавится инконгруэнтно. Это различие в свойствах можно использовать для разделения ниобия и тантала.

В табл. 4 и на фиг. 4 приведены некоторые свойства тетрахлоралюминатов щелочных металлов и аммония и для сравнения — свойства тетрахлорферриата натрия. Эти соединения, в отличие от описанных выше соединений, перегоняются без разложения. Температуры плавления соединений установлены методом термического анализа при изучении систем $AlCl_3$ — MeCl и $FeCl_3$ — NaCl. Приведены уравнения зависимости

упругости пара этих соединений от температуры, на основании которых вычислены температуры кипения. По уравнениям (1) и (2) рассчитаны ΔH, ΔS и ΔF испарения тетрахлоралюминатов щелочных металлов и тетрахлорферриата натрия. Температуры кипения и теплоты испарения закономерно понижаются от $CsAlCl_4$ к NH_4AlCl_4.

До последнего времени ставилось под сомнение существование соединения $NaFeCl_4$, так как данные термического анализа не давали убедительных доказательств его образования. Установлено, что это соединение существует и не разлагается при нагревании до 800°; по своим свойствам оно близко к тетрахлоралюминатам щелочных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена термическая устойчивость соединений, образуемых хлоридами тантала, ниобия, титана, циркония, гафния и алюминия с хлоридами щелочных металлов.
2. Вычислены ΔH, ΔS и ΔF реакций разложения изученных соединений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
31. X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. U. Horrigan, J. Metalls 7 (10), 1118 (1955).
2. Schossberger, Chem. Eng. Progress 53 (7), 94 (1957).
3. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин Ж. неорган. химии 5 (1) (1960).
4. И. С. Морозов и Сун Инь-чжу, Ж. неорган. химии 4 (3), 678 (1959).
5. И. С. Морозов и Сун Инь-чжу. Ж. неорган. химии 4 (11), 2551 (1959).
6. И. С. Морозов и А. Т. Симонич, Ж. неорган. химии 2 (8), 1907 (1957).
7. И. С. Морозов и Б. Г. Коршунов, Ж. неорган. химии 1 (1), 145 (1956).
8. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 3 (7), 1637 (1958).
9. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 1 (11), 2601 (1956).
10. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 2 (8), 1915 (1957).
11. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 2 (9), 2129 (1957).
12. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов и А. Т. Симонич, Ж. неорган. химии 1 (7), 1646 (1956).
13. Сун Инь-чжу и И. С. Морозов, Ж. неорган. химии 4 (2), 492 (1959).
14. H. Grote, Z. Electrochem. 54 (3), 216 (1950).
15. E. W. Dewing, J. Amer Chem. Soc. 77, 2639 (1955).
16. У. И. Шварцман, Записки института химии АН УССР 7 (1), 2 (1940).
17. H. Flood, I. F. Gorrison, R. Veimo, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2494 (1937).
18. А. В. Командин и М. А. Влодавец, Ж. физ. химии 9, 1291 (1952).
19. С. А. Щукарев и М. В. Оранская и др., Ж. неорган. химии 1, 30 (1956).
20. I. H. Simons, M. G. Powell, J. Amer. Chem. Sov. 61, 76 (1945).
21. K. M. Alexander, E. I. Fairbroter, J. Chem. Soc. 1949, 223, 2472.
22. М. А. Опыхтина и Н. А. Флейшер, Ж. общ. химии 7 (14), 2316 (1937).
23. Д. М. Тарасенков и А. В. Командин, Ж. общ. химии 10 (14), 1319 (1940)
24. K. K. Keley, Bull. U. S. Bur. Min., № 383 (1935).
25. I. Kendall, E. Critttenden, H. Miller, J. Amer. Chem. Soc. 45, 969 (1923).
26. A. A. Palko, A. D. Ryon, D. W. Kuhn, J. Phys. Chem. 62 (3), 319 (1958).

Таблица 4

Соединение	Температура плавления в °C	Упругость пара в *мм* рт. ст.	Температура кипения в °C	$\Delta H_{исп.}$ в *кал/моль*	$\Delta S_{исп.}$ в *кал/моль·град*	$\Delta F_{исп}$ в *кал/моль*	Температурн. интервал в °C	Ссылки на литературу
$CsAlCl_4$	377	$\lg P = -\frac{4550}{T} + 5{,}46$	~1500	20 800	11,8	$20\,800 - 11{,}8 \cdot T$	600—900	[6]
$KAlCl_4$	256	$\lg P = -\frac{6090}{T} + 7{,}60$	1047	27 850	21,6	$27\,850 - 21{,}6 \cdot T$	600—800	[14, 16]
$NaAlCl_4$	152	$\lg P = -\frac{7600}{T} + 9{,}53$	870	34 800	30,4	$34\,800 - 30{,}4 \cdot T$	550—750	[15, 16]
NH_4AlCl_4	304	$\lg P = -\frac{8100}{T} + 14{,}87$	402	37 050	54,9	$37\,050 - 54{,}9 \cdot T$	290—370	[8, 25]
$NaFeCl_4$	158	$\lg P = -\frac{3900}{T} + 5{,}80$	1060	17 800	13,4	$17\,800 - 13{,}4 \cdot T$	500—800	

зом: $Cs_2TiCl_6 > Rb_2TiCl_6 > K_2TiCl_6 > Tl_2TiCl_6$. Радиус Tl^{+1} равен радиусу Rb^{+1}, но термическая устойчивость Tl_2TiCl_6 значительно меньше устойчивости Rb_2TiCl_6 и даже K_2TiCl_6. Термическая прочность гексахлорцирконатов и гексахлоргафнатов по ряду цезий—калий—натрий также уменьшается. Термическая прочность гексахлортанталатов и гексахлорниобатов меняется в том же направлении: $CsTaCl_6 > KTaCl_6 > NH_4TaCl_6$ и $KNbCl_6 > NH_4NbCl_6 > NaNbCl_6$, причем $KTaCl_6 > KNbCl_6$. Обращает на себя внимание тот факт, что величины теплот разложения всех четырех гексахлортитанатов весьма близки друг к другу, тогда как в остальных случаях они увеличиваются от натрия к цезию.

Все изученные соединения плавятся без разложения, за исключением гексахлорниобатов аммония и натрия (для гексахлортитанатов характер плавления неизвестен, но, по-видимому, по крайней мере часть из них плавится инконгруэнтно). Температуры плавления конгруэнтно плавящихся соединений увеличиваются в том же направлении, что и их термическая устойчивость (от натрия к цезию). Термическая устойчивость соединений, образуемых хлоридами циркония и гафния с одним и тем же хлоридом щелочного металла, очень близка. Аналогичная картина наблюдается для тантала и ниобия, за исключением гексахлортанталата и гексахлорниобата аммония. Эти соединения резко отличаются по своей термической прочности, причем NH_4TaCl_6 плавится конгруэнтно, а NH_4NbCl_6 плавится инконгруэнтно. Это различие в свойствах можно использовать для разделения ниобия и тантала.

В табл. 4 и на фиг. 4 приведены некоторые свойства тетрахлоралюминатов щелочных металлов и аммония и для сравнения — свойства тетрахлорферриата натрия. Эти соединения, в отличие от описанных выше соединений, перегоняются без разложения. Температуры плавления соединений установлены методом термического анализа при изучении систем $AlCl_3$ — MeCl и $FeCl_3$ — NaCl. Приведены уравнения зависимости

упругости пара этих соединений от температуры, на основании которых вычислены температуры кипения. По уравнениям (1) и (2) рассчитаны ΔH, ΔS и ΔF испарения тетрахлоралюминатов щелочных металлов и тетрахлорферриата натрия. Температуры кипения и теплоты испарения закономерно понижаются от $CsAlCl_4$ к NH_4AlCl_4.

До последнего времени ставилось под сомнение существование соединения $NaFeCl_4$, так как данные термического анализа не давали убедительных доказательств его образования. Установлено, что это соединение существует и не разлагается при нагревании до 800°; по своим свойствам оно близко к тетрахлоралюминатам щелочных металлов.

ВЫВОДЫ

1. Изучена термическая устойчивость соединений, образуемых хлоридами тантала, ниобия, титана, циркония, гафния и алюминия с хлоридами щелочных металлов.
2. Вычислены ΔH, ΔS и ΔF реакций разложения изученных соединений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
31. X 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. U. Horrigan, J. Metalls 7 (10), 1118 (1955).
2. Schossberger, Chem. Eng. Progress 53 (7), 94 (1957).
3. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин Ж. неорган. химии 5 (1) (1960).
4. И. С. Морозов и Сун Инь-чжу, Ж. неорган. химии 4 (3), 678 (1959).
5. И. С. Морозов и Сун Инь-чжу. Ж. неорган. химии 4 (11), 2551 (1959).
6. И. С. Морозов и А. Т. Симонич, Ж. неорган. химии 2 (8), 1907 (1957).
7. И. С. Морозов и Б. Г. Коршунов, Ж. неорган. химии 1 (1), 145 (1956).
8. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 3 (7), 1637 (1958).
9. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 1 (11), 2601 (1956).
10. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 2 (8), 1915 (1957).
11. И. С. Морозов и Д. Я. Топтыгин, Ж. неорган. химии 2 (9), 2129 (1957).
12. И. С. Морозов, Б. Г. Коршунов и А. Т. Симонич, Ж. неорган. химии 1 (7), 1646 (1956).
13. Сун Инь-чжу и И. С. Морозов, Ж. неорган. химии 4 (2), 492 (1959).
14. H. Grote, Z. Electrochem. 54 (3), 216 (1950).
15. E. W. Dewing, J. Amer Chem. Soc. 77, 2639 (1955).
16. У. И. Шварцман, Записки института химии АН УССР 7 (1), 2 (1940).
17. H. Flood, I. F. Gorrison, R. Veimo, J. Amer. Chem. Soc. 59, 2494 (1937).
18. А. В. Командин и М. А. Влодавец, Ж. физ. химии 9, 1291 (1952).
19. С. А. Щукарев и М. В. Оранская и др., Ж. неорган. химии 1, 30 (1956).
20. I. H. Simons, M. G. Powell, J. Amer. Chem. Sov. 61, 76 (1945).
21. K. M. Alexander, E. I. Fairbroter, J. Chem. Soc. 1949, 223, 2472.
22. М. А. Опыхтина и Н. А. Флейшер, Ж. общ. химии 7 (14), 2316 (1937).
23. Д. М. Тарасенков и А. В. Командин, Ж. общ. химии 10 (14), 1319 (1940)
24. K. K. Keley, Bull. U. S. Bur. Min., № 383 (1935).
25. I. Kendall, E. Crittenden, H Miller, J. Amer. Chem. Soc. 45, 969 (1923).
26. A. A. Palko, A. D. Ryon, D. W. Kuhn, J. Phys. Chem. 62 (3), 319 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Б. А. АРБУЗОВ и А. В. ФУЖЕНКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАФИИ

СООБЩЕНИЕ 1. РЕАКЦИИ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ФОСФИТАМИ

Арбузов [1], открывший перегруппировку эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот под влиянием галоидных алкилов, считает, что перегруппировка идет через образование промежуточного продукта присоединения галоидного алкила к трехвалентному фосфору, т. е. в две стадии:

$$(RO)_3P + R'Hal = (RO)_3P\begin{smallmatrix} R' \\ Hal \end{smallmatrix} \quad (1)$$

$$(RO)_2P(R')(Hal)-OR \rightarrow (RO)_2P(=O)-R' + RHal \quad (2)$$

Такой механизм перегруппировки доказывается выделением промежуточных продуктов в случае ароматического фосфита — трифенилфосфита [2]. Для алифатических фосфитов, кроме эфиров этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот [3], промежуточных продуктов выделить не удается, очевидно, вследствие их непрочности [4].

Нами начаты работы по изучению перегруппировки А. Е. Арбузова методом термографии [5, 6]. Основываясь на возможности термографического метода обнаруживать существование промежуточных соединений при ряде реакций, как образование некоторых фаз, можно было думать, что метод термографии окажется способным уловить момент образования промежуточных продуктов присоединения галоидных алкилов к эфирам фосфористой кислоты и затем момент разложения их на конечный продукт перегруппировки.

Первоначально для изучения нами были избраны ароматические фосфиты. Так как для ароматического фосфита — трифенилфосфита — получены промежуточные продукты с некоторыми йодистыми алкилами, а значит и доказан химическим путем двухстадийный механизм перегруппировки ароматических фосфитов, то можно было ожидать на термограммах смесей $(ArO)_3P + RHal$ двух эффектов, постадийно отображающих процесс перегруппировки. Чтобы сделать это предположение очевидным, мы сняли термограммы системы трифенилфосфит — йодистый метил, для которой продукт присоединения был выделен в чистом виде [2]. Оказалось, что взаимодействие трифенилфосфита с йодистым метилом сопровождается двумя экзотермическими эффектами (фиг. 1). Подобные эффекты были обнаружены при взаимодействии с другими галоидными алкилами не только йодистыми, но и бромистыми (табл. 1). Результаты исследований показали, что температура, при которой начинаются и проходят процессы взаимодействия трифенилфосфита с галоидными алкилами, зависит как от структуры галоидного алкила, так и от природы галоида в них.

Таблица 1

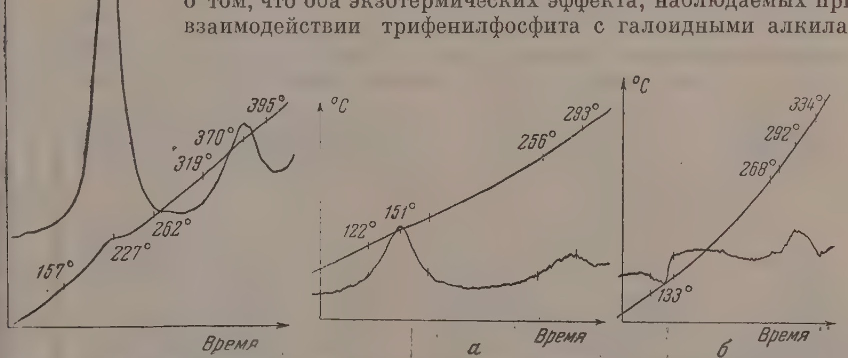
Термографические данные системы $P(OC_6H_5)_3$ — RHal ($V_{нагр}$ = 6—7 *град/мин*)

Галоидное соединение	I эффект		Δt_1^* скачок температуры	II эффект		Δt_2	$\frac{S_1}{S_2}$
	температура нач. в °C	температура макс. в °C		температура нач. в °C	температура макс. в °C		
CH_3J	157	219—227	5	319—325	370	3	4,68
C_2H_5J	220	284	5	336	360	3	4,67
i-C_3H_7J	280	335—338	5	403—405	451—455	2,5	1,12
n-C_4H_9J	260—264	305—325	3	403—405	463	5	1,43
i-C_4H_9J	305	337	7	425	462	3	1,46
CH_3Br	155—161	192—195	4	254—257	279—282	3	4
C_2H_5Br	216—226	302—305	5	400	443—465	—	0,69
n-C_3H_7Br			Эффект размазан				
$C_6H_5CH_2J$	160	216—217	6—7	307—315	352	3	3,4
$CH_2ClCHClOC_2H_5$	200—205	247—257	15	266—280	297—308	3	2,77
$CH_2BrCHBrOC_2H_5$	75	219	99	229	306	—	—
p-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$	230	265	4	296	312	2,5	1,15
	III эффект		—	358	400	15	—

Δt^* — скачок температуры в результате взаимодействия компонентов системы.

Реакция с галоидными алкилами изоструктуры идет при более высокой температуре, чем с галогенидами нормального строения. В гомологическом ряду галоидных алкилов при взаимодействии с фосфитами характерно повышение температуры, при которой начинается реакция, с увеличением молекулярного веса галоидных алкилов. Однако величина тепловых эффектов при этом падает, а также уменьшается отношение площадей первого эффекта ко второму (табл. 1, S_1/S_2).

На основании литературных данных, которые указывают на образование продуктов присоединения некоторых йодистых алкилов к трифенилфосфиту, был сделан вывод о том, что оба экзотермических эффекта, наблюдаемых при взаимодействии трифенилфосфита с галоидными алкила-



Фиг. 1. Термограмма смеси $P(OC_6H_5)_3$ с CH_3J при скорости нагревания 6—7 *град/мин*

Фиг. 2. Термограммы смеси $P(OC_6H_5)_3$ с CH_3J(*а*) и $(C_6H_5O)_3P\langle^{CH_3}_{J}$ (*б*) при скорости нагрева 2 *град/мин*

ми, отображают пофазно перегруппировку эфиров фосфористой кислоты в эфиры алкилфосфиновых кислот. Об этом свидетельствуют термограммы, снятые с заранее полученных продуктов присоединения йодистого метила и бензила к трифенилфосфиту. Экзотермический эффект этих термограмм, снятых при одинаковом режиме нагревания печи, совпадает со вторым экзотермическим эффектом смеси трифенилфосфита с соответствующим йодидом. Например, в случае продукта присоединения йодистого метила к трифенилфосфиту первый эффект — эндотермический (133°), а второй —

экзотермический (292°) (фиг. 2, *б*). Если первый эффект соответствует плавлению вещества (литературные данные [2]: 130°), то второй является результатом разложения промежуточного продукта на конечный продукт перегруппировки — фениловый эфир метилфосфиновой кислоты и йодбензол; он полностью совпадает с температурой второго эффекта для смеси йодистого метила с трифенилфосфитом (293°) при $V_{нагр} = 2$ *град/мин* (фиг. 2, *а*).

Другим доказательством служит следующий факт: после нагрева смеси трифенилфосфита и йодистого метила до момента максимального отклонения дифференциальной записи для первого экзотермического эффекта реакционный сосудик был извлечен из печи и охлажден. Содержимое сосудика застыло в сплошную массу кристаллов продукта присоединения йодистого метила к трифенилфосфиту. При повторном нагревании сосудика на термограмме был получен лишь один — второй экзотермический эффект при 305°. Аналогичные результаты получились и в случае смесей трифенилфосфит — йодистый этил и трифенилфосфит — йодистый бензил.

Кроме трифенилфосфита, из ароматических фосфитов было изучено взаимодействие галоидных соединений с *о*-трикрезилфосфитом. Перегруппировка *о*-трикрезилфосфита, как и перегруппировка трифенилфосфита, сопровождается двумя экзотермическими эффектами (табл. 2). Первому эффекту соответствует образование промежуточного продукта присоединения галоидного алкила к *о*-трикрезилфосфиту. Об этом свидетельствует постадийное нагревание смеси *о*-трикрезилфосфита с йодистым метилом (фиг. 3, *1* и *2*). Получающийся в результате первого экзотермического процесса промежуточный продукт при охлаждении застывает в виде кристаллов, которые исчезают при дальнейшем нагревании. Как и в случае трифенилфосфита, температура, при которой имеет место взаимодействие *о*-трикрезилфосфита с галоидными алкилами, зависит от структуры галоидного алкила и природы галоида в нем, при этом взаимодействие *о*-трикрезил-

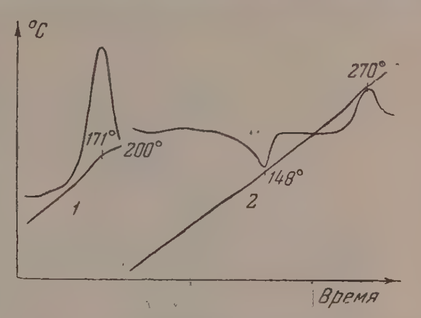
Таблица 2

Термографические данные системы (o-CH_3 — $C_6H_4O)_3P$ — RHal ($V_{нагр}$ = 5—6 *град/мин*)

Галоидное соединение	I эффект		Скачок т-ры (в результате реакции) Δt_1	II эффект		Скачок т-ры Δt_2
	температура нач. в°С	температура макс. в °С		температура нач. в °С	температура макс. в °С	
CH_3J	130—135	172—175	5	226—231	268—285	4
C_2H_5J	176—182	235—248	5	306	330—336	6
i-C_3H_7J	—	278—285	—	306—313	342	—
n-C_4H_9J	197—199	270—275	—	313	331	—
i-C_4H_9J	235—240	282—289	5—6	312—315	342—344	3—4
n-$C_5H_{11}J$	250	293	3	318	357	4
CH_3Br	147—155	221—237	—	250	281	—
C_2H_5Br	251	342	—	465	483	—
n-C_3H_7Br	340	400—405	—	445	—	—
$C_6H_5CH_2J$	136	187	5—6	253	282	—
	III эффект	—	—	303	326	—
$C_6H_5CH_2Br$	185	230—235	5	280—282	300—302	3—4
$C_6H_5CH_2Cl$	285	349—350	—	450—457	465	—
$BrCH_2CHBrOC_2H_5$	134—135	152—153	—	245—256	—	—
$CH_2ClCHClOC_2H_5$	192—197	254—257	6	335	382	—
$(C_6H_5)_3CCl$	103—110	140—143	—	197—212	220—228	—
$(C_6H_5)_3CBr$	85	135	—	160	183	—
	III эффект	—	—	271	285	—
$CH_2JCH_2COOC_2H_5$	208	256	—	295	336	—
p-$CH_3C_6H_4SO_3C_2H_5$	233	298	3	327	350	—
CH_3COBr	263	337	47	Разложение, при 400° взрыв		
$ClCOOC_2H_5$	238—245	275—281	7	—	—	—

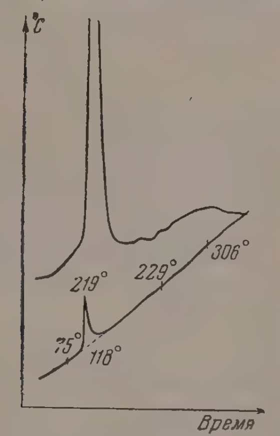
фосфита с галоидными алкилами происходит при более низкой температуре, чем взаимодействие трифенилфосфита.

В случае взаимодействия ароматических фосфитов с трифенилбромметаном и трифенилхлорметаном на термограммах записываются три экзотермических эффекта, однако расшифровать их не удалось ввиду малых количеств исследуемых веществ. Взаимодействие ароматических фосфитов с α, β-дибромдиэтиловым эфиром сопровождается одним, очень большим, экзотермическим эффектом (фиг. 4 и 5). В результате другого эффекта, незначительного по сравнению с первым, происходит взрыв сосудика, что свидетельствует о разложении реакционных продуктов под действием высокой температуры. Запись первого эффекта своеобразна по форме: отклонение дифференциальной и простой записи происходит моментально, как только начнется взаимодействие, и температура увеличивается на 80—100°.

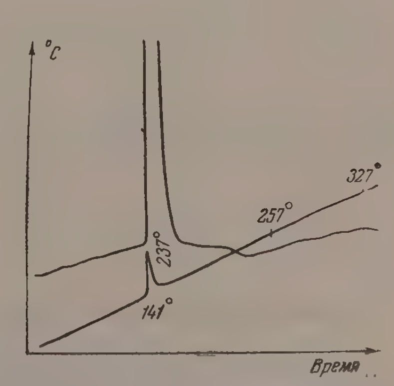


Фиг. 3. Постадийное нагревание смеси $(o\text{-}CH_3C_6H_4O)_3P$ с CH_3J

Для других галоидосоединений, под влиянием которых происходит перегруппировка ароматических фосфитов, сопровождающаяся двумя, а не одним экзотермическим эффектом, подобных явлений не наблюдается. Поэтому можно сделать вывод о том, что в случае α, β-дибромдиэтилового эфира наблюдаемый при взаимодействии с ароматическими фосфитами эффект является результатом не перегруппировки фосфитов, а результатом другой реакции, связанной, очевидно, с превращениями α, β-дибромдиэтилового эфира, а именно: с отщеплением молекулы бромистого водорода или молекулы брома.



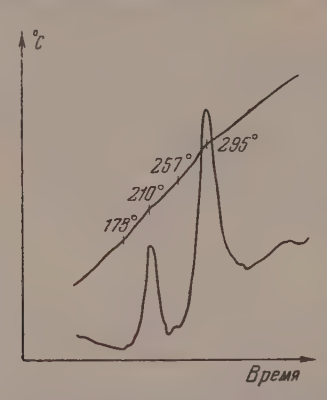
Фиг. 4. Термограмма смеси трифенилфосфита с α, β-дибромдиэтиловым эфиром



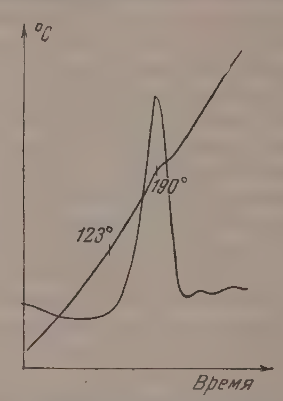
Фиг. 5. Термограмма смеси $(o\text{-}CH_3C_6H_4O)_3P$ с $CH_2BrCHBrOC_2H_5$

Так как перегруппировка эфиров фосфористой кислоты вызывается не только галоидными соединениями, но и эфирами *p*-толуолсульфокислоты [7], было изучено взаимодействие трифенилфосфита и *o*-трикрезилфосфита с этиловым эфиром *p*-толуолсульфокислоты. Взаимодействие сопровождается тремя экзотермическими эффектами, причем последний из них, наблюдаемый в пределах 400°, указывает на максимальное выделение теп-

ла и является результатом разложения содержимого реакционного сосудика под действием высокой температуры. Записать его полностью не всегда удается, так как сосудик при этом взрывается. Два других эффекта по аналогии со взаимодействием ароматических фосфитов с галоидными алкилами можно считать результатом двухстадийного протекания перегруппировки фосфитов под влиянием эфиров *p*-толуолсульфокислоты.



Фиг. 6. Термограмма смеси $(C_6H_5O)_2P—OC_2H_5$ с C_2H_5J, $V_{нагр} = 5—6$ *град/мин*



Фиг. 7. Термограмма смеси $C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$ с C_2H_5J, $V_{нагр} = 5$ *град/мин*

Таким образом, термографическое изучение перегруппировки ароматических фосфитов в эфиры алкилфосфиновых кислот показывает, что она протекает в две стадии, с предварительным образованием промежуточного продукта. Причем, оба процесса — образование промежуточного продукта и разложение его — являются экзотермическими.

Интересно было проследить, как скажется уменьшение числа ароматических радикалов в фосфите на ход процесса перегруппировки. Результаты исследований показали, что для смешанного фосфита — дифеноксиэтоксифосфита $(C_6H_5O)_2P—OC_2H_5$ — взаимодействие с галоидными алкилами при скорости нагревания 5—6 *град/мин* сопровождается двумя экзотермическими эффектами, т. е. перегруппировка идет в две стадии (фиг. 6). При длительном охлаждении реакционной смеси, нагретой до температуры первого эффекта, из нее выделяются кристаллы в виде иголочек. При повторном нагревании кристаллы исчезают.

Таблица 3

Термографические данные системы $(C_6H_5O)_2P—OC_2H_5—RHal$
($V_{нагр} = 5—6$ *град/мин*)

Галоидное соединение	I эффект		II эффект	
	температура нач. в °C	температура макс. в °C	температура нач. в °C	температура макс. в °C
CH_3J	126	166	197	250
C_2H_5J	174—178	203—210	250—257	282—295
i-C_3H_7J	171	196	240	272
n-C_4H_9J	184	210	268	295
i-C_4H_9J	160	199	235	283

Другой смешанный фосфит—феноксидиэтоксифосфит $C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$— при скорости нагревания 5 *град/мин* при взаимодействии с галоидными алкилами дает лишь один экзотермический эффект. Для смеси $(C_2H_5O)_2P—OC_6H_5 + C_2H_5I$ ему отвечает интервал температуры: $t_{нач} = 123°$; $t_{макс} = 190°$ (фиг. 7). Можно было предположить, что при указан-

ной скорости нагрева на термограмме не успевают записаться оба эффекта в отдельности, а сливаются в один экзотермический эффект. Действительно, при более медленном нагревании печи (0,5—0,85 *град/мин*) удается разделить оба экзотермических эффекта (фиг. 8).

Таблица 4

Термографические данные системы $C_6H_5OP(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J$

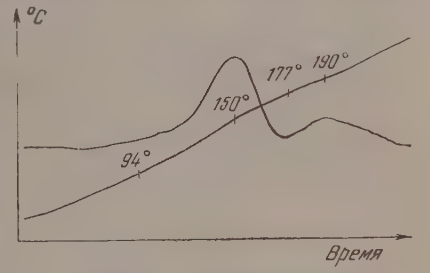
Скорость нагревания в *град/мин*	I эффект		II эффект	
	температура нач. в °C	температура макс. в °C	температура нач. в °C	температура макс. в °C
5	123	190	—	—
0,83	94	145—150	177	190
0,5	91	137	167	178

Из табл. 4 видно, что температуры, при которых наблюдаются оба эффекта при медленном нагревании смеси $(C_2H_5O)_2P — OC_6H_5 + C_2H_5I$, лежат в пределах температур, соответствующих эффекту этой смеси при более ускоренном нагревании печи.

Из результатов изучения перегруппировки ароматических и смешанных алифатических ароматических фосфитов видно, что для всех них характерно двухстадийное протекание реакции с той лишь разницей, что в ряду фосфитов

$$(C_6H_5O)_3P \rightarrow (C_6H_5O)_2P—OC_2H_5 \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$$

с уменьшением числа ароматических радикалов в фосфите уменьшается и устойчивость промежуточных продуктов в процессе перегруппировки указанных фосфитов в эфиры фосфиновых кислот под влиянием галоидных алкилов, поэтому не при любой скорости нагрева печи они обнаруживаются на термограммах.



Фиг. 8. Термограмма смеси $C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$ с C_2H_5J, $V_{нагр} = 0,85$ *град/мин*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термографическое исследование проводилось на пирометре ПК-52 со следующими характеристиками гальванометров: гальванометр дифференциальной записи — $4,2 \times 10^{-10}$ А/*мм*; гальванометр простой записи — $1,07 \cdot 10^{-9}$ А/*мм*. Применялась хромель-алюмелевая термопара. В качестве эталона использовалась хорошо прокаленная окись магния. Реагирующие смеси в эквимолекулярных количествах смешивались в сосудиках Степанова, которые запаивались и помещались в металлический блок электрической печи. Нагрев печи регулировался при помощи автотрансформатора.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие ароматических и смешанных алифатически-ароматических эфиров фосфористой кислоты с рядом галоидных соединений методом дифференциально-термического анализа (термографии).

2. Перегруппировка указанных фосфитов под действием галоидных алкилов сопровождается двумя экзотермическими эффектами; первый из них, в соответствии со схемой А. Е. Арбузова, является результатом образования промежуточного продукта присоединения галоидного алкила

к фосфиту, а второй — результатом разложения промежуточного продукта на конечный продукт перегруппировки и галоидный алкил.

3. Данные термографического изучения перегруппировки фосфитов показывают, что в ряду фосфитов $(C_6H_5O)_3P \rightarrow (C_6H_5O)_2P-OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5OP(OC_2H_5)_2$ прочность промежуточных продуктов уменьшается.

4. Температура, при которой происходит перегрупировка, повышается в гомологическом ряду галоидных алкилов с увеличением молекулярного веса, а также находится в зависимости от природы галоида: йодистые алкилы реагируют при более низкой температуре, чем бромистые.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
при Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
14.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных. Диссертация, 1905.
2. А. Е. Арбузов и Л. Н. Нестеров, Докл. АН СССР 92, 57 (1953).
3. А. И. Разумов и Н. Н. Банковская, Докл. АН СССР 116, 241 (1957).
4. В. С. Абрамов и Г. Карп, Докл. АН СССР 91, 1095 (1953); Ж. орган. химии 24, 1823 (1954).
5. Б. А. Арбузов и А. В. Фуженкова, Докл. АН СССР 114, 89 (1957).
6. Б. А. Арбузов, М. К. Сайкина и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1046.
7. T. C. Meyers, S. Preis, Jensen, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4172 (1954); 77, 6064 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Б. А. АРБУЗОВ и А. В. ФУЖЕНКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭФИРОВ ФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАФИИ

СООБЩЕНИЕ 2. РЕАКЦИИ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ФОСФИТАМИ

Ранее [1] нами было показано, что при помощи термографического метода доказывается двухстадийность перегруппировки А. Е. Арбузова в случае ароматических и смешанных алифатических—ароматических эфиров фосфористой кислоты фиксированием двух экзотермических эффектов, наблюдаемых при взаимодействии указанных фосфитов как с йодистыми, так и с бромистыми алкилами.

Особый интерес представляет изучение перегруппировки алифатических эфиров фосфористой кислоты, для которых промежуточных продуктов выделить не удается. Поэтому важно было решить вопрос, способен ли термографический метод показать двухстадийный характер реакции Арбузова в случае алифатических фосфитов. Из результатов наших работ [1] следует, что в ряду фосфитов $P(OC_6H_5)_3 \rightarrow (C_6H_5O)_2P - OC_2H_5 \rightarrow C_6H_5OP - (OC_2H_5)_2$ устойчивость промежуточных продуктов уменьшается, поэтому не при любых скоростях нагревания печи термографический метод позволяет обнаруживать двухстадийность перегруппировки. Если два первых фосфита этого ряда дают на термограммах по два экзотермических эффекта и при быстром ($V_{нагр}$ = 5—6 *град/мин*) и при медленном режиме нагрева ($V_{нагр}$ = 0,5—0,85 *град/мин*), то для третьего фосфита — $C_6H_5OP \cdot \cdot (OC_2H_5)_2$ — два эффекта обнаруживаются только при медленном нагревании печи — 0,5—0,85 *град/мин*.

Поскольку последним в указанном ряду фосфитов является сполна алифатический фосфит — триэтилфосфит $P(OC_2H_5)_3$—, то можно было предполагать, что для алифатических фосфитов двухстадийность реакции может обнаружиться лишь при медленном нагревании печи. Чтобы решить этот вопрос, мы провели термографическое изучение взаимодействия алифатических фосфитов с галоидными алкилами на примере триметилфосфита и триэтилфосфита. В результате исследований показано, что взаимодействие галоидных алкилов с этими фосфитами при скорости нагревания печи 4—5 *град/мин*, как правило, сопровождается только одним экзотермическим эффектом. Как и в случае ароматических фосфитов, температура, при которой начинаются и проходят реакции взаимодействия алифатических фосфитов с галоидными алкилами, зависит от природы галоида в них, от структуры галоидных алкилов, а также от места галоидного алкила в гомологическом ряду: с увеличением молекулярного веса повышается температура, при которой имеет место реакция А. Е. Арбузова (табл. 1 и 2). Для систем триэтилфосфит — бромистый метил, триэтилфосфит — йодистый бензил, а также триэтилфосфит — α, β-дибромдиэтиловый эфир, триэтилфосфит — α,β-дихлордиэтиловый эфир и триэтилфосфит — нитрил α,β-дибромпропионовой кислоты на термограммах записываются два экзотермических эффекта (фиг. 1).

Наличие в ряде примеров одного экзотермического эффекта могло найти объяснение в том, что при взятых скоростях нагрева (4—5 *град/мин*)

Таблица 1

Термографические данные системы $P(OCH_3)_3$—RHal
($V_{нагр} = 4—5$ *град/мин*)

Галоидное соединение	Температура в °С		Скачок температуры в результате реакции
	нач.	макс.	
CH_3J	57	108	28
C_2H_5J	107	150	27
i-C_3H_7J	151	200	30
n-C_4H_9J	123	173	29
i-C_4H_9J	130	200	32
C_2H_5Br	155	190	33
n-C_3H_7Br	155	207	27
$C_6H_5CH_2J$	70	139	48
$C_6H_5CH_2Br$	84	141	31
$C_6H_5CH_2Cl$	162	247	40
$(C_6H_5)_3CBr$	45	75—80	2,5—3
$(C_6H_5)_3CCl$	80	164	3,5
$CH_2BrCHBrOC_2H_5$	I эфф. 25	73	16
	II эфф. 87	115	13
p-CH_3—$C_6H_4SO_3C_2H_5$	130	187	23

Таблица 2

Термографические данные системы $P(OC_2H_5)_3$—RHal
($V_{нагр} = 4—5$ *град/мин*)

Галоидное соединение	Температура в °С		Скачок температуры в результате реакции
	нач.	макс.	
CH_3J	52	75	5
C_2H_5J	108	162—163	7—10
i-C_3H_7J	166	212	11
n-C_4H_9J	136—137	190—195	7—8
i-C_4H_9J	152	204	13
$CH_2 = CH—CH_2J$	62	103	5,5
CH_3Br	I эфф. 62	103	5
	II эфф. 150	182	—
C_2H_5Br	158—160	200—216	7
n-C_3H_7Br	173—175	222—231	7
$C_6H_5CH_2J$	I эфф. 60—68	97—99	1
	II эфф. 140	150—155	—
$C_6H_5CH_2Br$	76	129	2
$C_6H_5CH_2Cl$	152—165	214—221	4
C_6H_5—C=O, —Cl	34	113	1
$CH_2BrCHBrOC_2H_5$	I эфф. 25—28	64—65	—
	II эфф. 118	147	—
$CH_2ClCHClOC_2H_5$	I эфф. 127—133	164—155	2
	II эфф. 200	212	—
$CH_2BrCHBrCN$	I эфф. комнатная температура		
	II эфф. 87	140	—
$(C_6H_5)_3CBr$	I эфф. 30—32	95	2
	II эфф. 153—157	206—210	2
	III эфф. 266	293	—
$(C_6H_5)_3CCl$	I эфф. 91—100	162—170	1
	II эфф. 253	302	—
$CH_2JCOOC_2H_5$	(—23)	50—70	—
$CH_3CHJCOOC_2H_5$	145—153	227—222	—
$CH_2JCH_2COOC_2H_5$	I эфф. 86	161	
	II эфф. 226	241	—
p-CH_3—$C_6H_4SO_3C_2H_5$	152	214	12

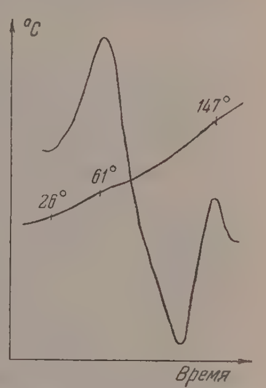
реакция проходит настолько быстро, что на термограммах обе стадии реакции не успевают фиксироваться в отдельности, а сливаются в один экзотермический эффект.

Действительно медленный нагрев ($V_{нагр}$ = 0,3—0,4 *град/мин*) показывает на термограммах для эквимолекулярных смесей:

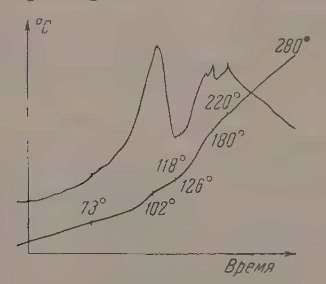
$P(OC_2H_5)_3 — C_2H_5J$; $P(OC_2H_5)_3 — CH_2BrCOOC_2H_5$;
$P(OC_2H_5)_3 — C_2H_5Br$; $P(OC_2H_5)_3 — CH_3CHBrCOOC_2H_5$;
$P(OC_2H_5)_3 — C_6H_5CH_2Br$; $P(OC_2H_5)_3 — CH_2JCH_2COOC_2H_5$ и др.

два экзотермических эффекта (фиг. 2 и 3).

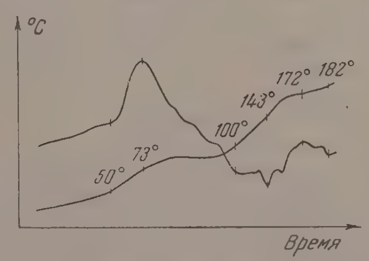
Чтобы решить вопрос, принадлежат ли оба эффекта двум фазам арбузовской перегруппировки, была измерена вязкость каждой смеси, нагретой предварительно до температуры соответственно первому и второму эффекту. Согласно структуре промежуточного продукта, вязкость его должна быть больше, нежели вязкость конечного продукта. Поэтому и вязкость смеси, нагретой до температуры первого эффекта, должна быть больше, чем для той же смеси, нагретой до температуры второго эффекта. Однако результаты измерений получились обратные: вязкость смеси, соответствующая первому эффекту, меньше, чем вязкость, соответствующая второму эффекту. Поэтому сделать вывод о том, что оба эффекта являются отражением двух стадий реакции, затруднительно, поскольку можно расшифровать природу этих эффектов и по другому, если предположить, что первый эффект является отражением всей реакции, включая первую и вторую стадии. Тогда второй эффект можно объяснить или тем, что конечный продукт каким-то образом реагирует с выделившимся по реакции галоидным алкилом $(RO)_2\underset{\substack{\|\\ O}}{P}—R + RHal$, или же в момент, отвечающий первому эффекту, реакция перегруппировки проходит не нацело, и оставшийся фосфит реагирует далее не с первоначально взятым в реакцию галоидным алкилом, а с другим, выделившимся в результате первой реакции галоидным алкилом.



Фиг. 1. Термограмма смеси $P(OC_2H_5)_3$ с $CH_2BrCHBrOC_2H_5$



Фиг. 2. Термограмма смеси $P(OC_2H_5)_3$ с C_2H_5J (медленное нагревание)



Фиг. 3. Термограмма смеси $P(OC_2H_5)_3$ с $C_6H_5CH_2Br$ (медленное нагревание)

Однако каждому из этих предположений есть возражение: с одной стороны термограмма изомеризованного продукта $(C_2H_5\underset{\substack{\|\\ O}}{P}—(OC_2H_5)_2$ с йодистым и бромистым этилами, а также йодистым бензилом не обнаруживает никакого взаимодействия между компонентами, с другой стороны,

количества компонентов берутся в строго эквивалентных соотношениях. Поэтому кажется неосновательным предположение о том, что фосфит не реагирует полностью со взятым в реакцию галоидным алкилом (R′Hal), а остается до момента, пока накопится выделяющийся по реакции галоидный алкил (RHal) и вся система достигнет той температуры, при которой возможно взаимодействие фосфита [P(OR)₃] с выделившимся галоидным алкилом (RHal). Помимо этого, интервал температур, соответствующих первому и второму эффектам, большой, поэтому казалось бы возможным выделить промежуточный продукт присоединения. Однако сделать это не удается. Сказанное делает необходимым дальнейшее изучение природы двух экзотермических эффектов в приведенных выше реакциях.

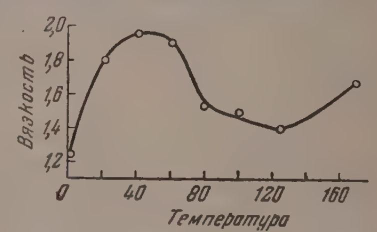
Таблица 3

Константы смеси $P(OC_2H_5)_3 + CH_2BrCHBrOC_2H_5$

	d_4^{20}	η^{20} c/п
I эффект	1,32548	1,96013
II эффект	1,30877	1,48822

В случае смесей триэтилфосфит—α, β-дихлордиэтиловый эфир и триэтилфосфит—α,β-дибромдиэтиловый эфир взаимодействие между компонентами сопровождается также двумя экзотермическими эффектами. Однако, если для вышеприведенных смесей триэтилфосфит — галоидный алкил или триэтилфосфит — эфир галоидокислоты вязкость смеси, отвечающая первому эффекту, меньше вязкости, соответствующей второму эффекту, то вязкость смесей триэтилфосфита с α,β-дихлордиэтиловым эфиром или триэтилфосфита с α,β-дибромдиэтиловым эфиром, нагретых до температуры первого эффекта, больше, чем вязкость той же смеси, соответствующей второму экзотермическому эффекту (табл. 3).

Это находится в соответствии с предположением о том, что первый эффект смеси есть результат образования промежуточного продукта. Отдельно было проведено наблюдение за изменением вязкости равномолекулярной смеси триэтилфосфит-α, β-дибромдиэтиловый эфир с увеличением температуры нагревания (время нагревания для всех температур одинаково). Результаты показали, что до температуры 40—50° вязкость смеси (η^{20}) возрастает, а затем падает (фиг. 4). Очевидно, снижение вязкости смеси указывает на увеличение разложения промежуточного соединения $P(OC_2H_5)_3 \cdot CH_2BrCHBrOC_2H_5$ на эфир этоксибромфосфиновой кислоты и бромистый этил с повышением температуры нагревания. В пользу предположения о том, что первый эффект термограммы смеси $P(OC_2H_5)_3$-$CH_2BrCHBrOC_2H_5$ является отображением процесса образования промежуточного продукта, а второй эффект — результатом разложения его на конечный продукт перегруппировки, указывает термограмма для данной смеси, предварительно выдержанной при комнатной температуре в течение шести дней. За это время, по утверждениям Абрамова [2], заканчивается образование промежуточного продукта. На термограмме обозначен лишь один экзотермический эффект, который совпадает со вторым эффектом термограммы, снятой сразу же после смешения компонентов. Таким образом, метод термографии в совокупности с данными Абрамова подтверждает двухстадийный характер перегруппировки триэтилфосфита с α,β-дибромдиэтиловым эфиром.



Фиг. 4. Изменение вязкости смеси $P(OC_2H_5)_3 — CH_2BrCHBrOC_2H_5$ с температурой нагревания

Из других α,β-дибромпроизводных взаимодействие с триэтилфосфитом изучалось на примере нитрила αβ-дибромпропионовой кислоты и этилового эфира α,β-дибромдигидрокоричной кислоты. Термографические

данные взаимодействия триэтилфосфита с нитрилом α,β-дибромпропионовой кислоты подтверждают данные Абрамова [3] о двухстадийном протекании реакции. На термограммах имеют место два экзотермических эффекта ($V_{нагр} = 4$ *град/мин*).

I эффект		II эффект	
температура нач. в °C	температура макс. в °C	температура нач. в °C	температура макс. в °C
—8	48	65—70	140—143

В пределах 175—227° происходит разложение содержимого сосудиков под действием высокой температуры.

При взаимодействии триэтилфосфита с этиловым эфиром α,β-дибромдигидрокоричной кислоты на термограмме фиксируется сначала один значительный экзотермический эффект (температура комнатная), характеризующийся большим скачком температуры в результате реакции, а затем один маленький экзотермический эффект — при 105—129°. При разгонке смеси выделены бромистый этил и этиловый эфир коричной кислоты. Очевидно, в данной реакции идет отщепление брома от эфира α,β-дибромдигидрокоричной кислоты, как и в случае взаимодействия триэтилфосфита с α,β-дибромстиролом [4].

Результаты исследований показали, что взаимодействие триэтилфосфита с трифенилбромметаном и трифенилхлорметаном сопровождается тремя экзотермическими эффектами. Можно было предполагать, что два из них отражают постадийно перегруппировку фосфитов. Однако нагревание смеси компонентов до температуры соответственно каждому из трех эффектов и выделение продуктов реакции показало, что только первый эффект принадлежит реакции Арбузова, т. е. отражает образование этилового эфира трифенилметилфосфиновой кислоты. Смешанная проба полученного продукта и заранее приготовленного продукта перегруппировки указывает на их идентичность. Относительно двух других экзотермических эффектов сделано предположение о разложении получающегося по реакции Арбузова этилового эфира трифенилметилфосфиновой кислоты под действием высокой температуры сначала до кислого эфира, а затем и до трифенилметилфосфиновой кислоты за счет отщепления молекулы этилена. Метиловый эфир трифенилметилфосфиновой кислоты естественно не может дать этилена и является более прочным по отношению к температуре, на что указывают термограммы смеси триметилфосфита и трифенилбромметана, которые содержат лишь один экзотермический эффект. Термограмма, снятая с чистого продукта перегруппировки

$$(C_6H_5)_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{P}-(OCH_3)_2$$

при нагревании дает лишь эндотермический эффект плавления.

Поскольку перегруппировка эфиров фосфористой кислоты вызывается не только галоидными соединениями, но и эфирами *p*-толуолсульфокислоты [5], было предпринято термографическое изучение реакции триэтилфосфита с этиловым эфиром *p*-толуолсульфокислоты. При скорости нагревания 4°/мин на термограмме записан лишь один экзотермический эффект при 152—214°. При дальнейшем нагревании до температуры выше 300° начинается эндотермическое разложение реакционной массы и при 320° реакционный сосудик взрывается. Медленный нагрев печи ($V_{нагр} = 0{,}5$ *град/мин*) дает на термограмме два экзотермических эффекта: один имеет место при 155°, а при 194° начинается вторичное отклонение дифференциальной записи, которое достигает максимума при 216° Однако, как и в случае смесей $P(OC_2H_5)_3 - C_6H_5CH_2Br$ и других, вязкость

смеси, соответствующая первому эффекту, меньше чем вязкость той же смеси, нагретой до второго эффекта.

Чтобы показать, как будут изменяться температуры, при которых происходит перегруппировка фосфитов от количества галоидного алкила, взятого в реакцию, было проведено термографическое изучение взаимодействия триэтилфосфита с йодистыми алкилами, взятыми в реакцию в различных соотношениях, а именно: с йодистым этилом (случай изомеризации) и йодистым метилом и н. бутилом (случай перегруппировки). Результаты показали, что температура, при которой происходит взаимодействие, зависит от количества галоидного алкила, взятого в реакцию: уменьшение количества галоидного алкила повышает температуру, при которой имеет место взаимодействие (табл. 4, 5, 6).

Таблица 4

Система $P(OC_2H_5)_3—C_2H_5J$

Доля эквивалентного количества C_2H_5, взятая в реакцию	Температура нач. в °C	Температура макс. в °C
1,0 (экв.)	107	163
2,339	108	154
1,146	106	158
0,9619	108	164
0,401	115	181
0,1554	157	198
0,0357	167	227
0,0342	177	228

При взаимодействии триэтилфосфита с йодистым метилом, взятых в эквимолекулярных соотношениях, на термограммах при скорости нагревания 4—5 град/мин записывается один экзотермический эффект. В случае, когда йодистого метила взято меньше эквивалентного количества, т. е. фосфита взято в избытке, на термограмме имеют место два экзотермических эффекта. Первый эффект соответствует образованию этилового эфира метилфосфиновой кислоты по реакции

$$P(OC_2H_5)_3 + CH_3J = CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{P}—(OC_2H_5)_2 + C_2H_5J.$$

Выделившийся йодистый этил реагирует с избытком триэтилфосфита, образуя эфир этилфосфиновой кислоты. Этому процессу соответствует второй экзотермический эффект. Температура его (127—168°) совпадает

Таблица 5

Система $P(OC_2H_5)_3—C_4H_9J$-*n*

Доля эквивалентного количества C_4H_9J-*n*, взятая в реакцию	Температура нач. в °C	Температура макс. в °C
1,0	132	195
1,1670	136	178
0,2989	137	203
0,2170	134	212
0,0215	184	260

Таблица 6

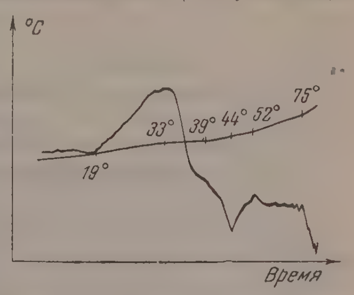
Система $P(OC_2H_5)_3—CH_3J$

Доля эквивалентного количества CH_3J, взятая в реакцию	Температура нач. в °C	Температура макс. в °C
1,0	52	75
0,146	I эфф. 60	95
	II эфф. 127	168
0,0144	166	230
0,0143	173	243

с температурой, при которой идет взаимодействие триэтилфосфита с йодистым этилом (108—168°). Если в реакцию взять каталитические количества йодистого метила, то на термограмме находит отражение только процесс образования $C_2H_5\underset{\underset{O}{\|}}{P}—(OC_2H_5)_2$, который идет за счет выделяющегося йодистого этила.

Из алифатических фосфитов для изучения взаимодействия их с галоидными алкилами методом термографии нами были избраны также эфиры этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот. Совсем недавно Разумов [6] показал, что для этилового эфира диэтилфосфинистой кислоты возможно получить промежуточные продукты перегруппировки в виде кристал-

лов. Результаты термографического изучения перегруппировки этиловых эфиров этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот показали, что реакция их с галоидными алкилами сопровождается двумя экзотермическими эффектами. При первом эффекте появляются белые кристаллы, которые очень быстро расплываются на воздухе с выделением йода (в случае йодистых алкилов), подобно тому как расплываются на воздухе продукты присоединения галоидных алкилов к ароматическим фосфитам. При втором эффекте кристаллы исчезают. На фиг. 5 дана термограмма смеси этилового эфира диэтилфосфинистой кислоты $(C_2H_5)_2P—OC_2H_5$ с йодистым этилом. Первый эффект (экзотермический) отвечает образованию промежуточного продукта присоединения йодистого этила к фосфиту. Выделенный в чистом виде, он имеет температуру плавления 78,5—80°. Эти данные совпадают с данными Разумова для полученного им промежуточного продукта — йодистого триэтилэтоксифосфония (т. пл. 79—81°). Эндотермический эффект, наблюдаемый на термограмме для смеси $(C_2H_5)_2P—OC_2H_5 + C_2H_5J$, отвечает, очевидно, плавлению промежуточного продукта, образовавшегося в результате взаимодействия компонентов смеси, после которого следует экзотермический эффект разложения его на конечный продукт перегруппировки.



Фиг. 5. Термограмма смеси $(C_2H_5)_2POC_2H_5$ с C_2H_5J

Таким образом, термографические данные подтверждают двухстадийный механизм перегруппировки алкилфосфинистых эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на пирометре ПК-52. Применялась хромель-алюмелевая термопара. В качестве эталона использовалась хорошо прокаленная окись магния. Реакция проводилась в запаянных сосудиках Степанова, помещенных в электрическую печь. Нагрев печи регулировался при помощи автотрансформатора.

ВЫВОДЫ

1. Термографическое изучение взаимодействия триалкилфосфитов с галоидными соединениями показало наличие двух экзотермических эффектов, которые при быстром нагревании печи сливаются в один экзотермический эффект. Два экзотермических эффекта можно интерпретировать как отражение двух стадий перегруппировки. Однако данные вязкости не находятся в согласии с этим предположением, и вопрос требует дальнейшего исследования.

2. Взаимодействие эфиров этилфосфинистой и диэтилфосфинистой кислот с галоидными алкилами дает на термограммах два экзотермических эффекта, указывающих на две стадии перегруппировки.

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
14.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и А. В. Фуженкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1928; Докл. АН СССР **114**, 89 (1957).
2. В. С. Абрамов и Г. Карп, Докл. АН СССР **91**, 1095 (1953); Ж. общ. химии **24**, 1823 (1954).
3. В. С. Абрамов и Н. А. Ильина, Ж. общ. химии **26**, 2014 (1956).
4. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, Ж. общ. химии **21**, 99 (1951).
5. T. S. Meyer, S. Preis, E. V. Jensen, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4172 (1954); **77**, 6064 (1955).
6. А. И. Разумов и Н. Н. Банковская, Докл. АН СССР **116**, 241 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Л. И. ЗАХАРКИН и О. Ю. ОХЛОБЫСТИН

СИНТЕЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛОВ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Алюминийорганические соединения, в отличие от цинк-, магний- и литийорганических соединений, почти совсем не изучены в отношении использования их для синтеза других элементоорганических соединений. Имеется лишь краткое указание о возможности получения бор- и кремнеорганических соединений из алюминийтриалкилов [1] и патенты о получении алкилгалогенидов ртути, кадмия и цинка [2], а также триалкилборинов [3], из галоидных соединений этих элементов и смеси $R_2AlX + RAlX_2$ *. В настоящей работе мы сообщаем о синтезе алкильных производных сурьмы, висмута, ртути, таллия, олова и свинца из солей этих металлов и алюминийтриалкилов.

Взаимодействие алюминийтриалкилов с галогенидами сурьмы приводит к получению триалкилстибинов с выходами 66—77% от теорет.:

$$SbX_3 + AlR_3 \rightarrow SbR_3 + AlX_3;$$
X — галоид.

Реакция была изучена на триэтил-, три-н-пропил- и триизобутилалюминии. В качестве галогенидов сурьмы были использованы треххлористая и трехфтористая сурьма, причем удобнее оказалось работать с трехфтористой сурьмой, так как в этом случае триалкилстибины могут быть легко выделены отгонкой непосредственно из реакционной массы. При реакции имеет место незначительное выделение черного осадка металлической сурьмы, более заметное в случае получения триизобутилстибина. Поскольку реакция протекает достаточно энергично, триалкилалюминий лучше употреблять в виде эфирата. В качестве растворителей применялись эфир и гептан. Следует отметить, что триизобутилстибин получается из триизобутилалюминия и трехфтористой сурьмы (или $SbCl_3$) со значительно большим выходом, чем это сообщается [5] для получения его из изобутилмагнийбромида и $SbCl_3$.

Так же гладко протекает взаимодействие алюминийтриалкилов с треххлористым висмутом, приводящее к образованию триалкилвисмутинов с выходами 70—90% от теорет.:

$$AlR_3 + BiCl_3 \rightarrow BiR_3 + AlCl_3.$$

Реакция была изучена на триэтил-, трипропил- и триизобутилалюминий. Оба компонента лучше всего брать в эфирных растворах, причем порядок прибавления не имеет существенного значения. Осадок, образующийся в начале прибавления триалкилалюминия к $BiCl_3$, в дальнейшем растворяется. Характерно, что триизобутилвисмут, не получающийся из изобутилмагнийбромида и $BiCl_3$ [6] и не выделенный в чистом виде из продуктов реакции $BiCl_3$ с диизобутилцинком [7], легко образуется из $BiCl_3$ и триизобутилалюминия с выходом 87% от теорет.

* Предварительные данные об использовании алюминийтриалкилов для получения ряда элементоорганических соединений опубликованы нами ранее [4.]

Алюминийтриалкилы могут быть также использованы для получения алкильных производных ртути:

$$R_3Al + 3HgX_2 \rightarrow 3RHgX + AlX_3;$$
$$3RHgX + R_3Al \rightarrow 3R_2Hg + AlX_3;$$
$$R = C_2H_5, \quad n\text{-}C_3H_7, \quad i\text{-}C_3H_7, \quad i\text{-}C_4H_9.$$

В качестве исходных ртутных солей могут быть использованы хлорная или бромная ртуть, однако лучшие результаты были получены с ацетатом ртути, дающим большие выходы симметричной диалкилртути. Интересно отметить, что бромная ртуть и эфират трипропилалюминия при кипячении в эфире дают в качестве главного продукта реакции бромистую пропилртуть (выход дипропилртути ~19,8%), тогда как из ацетата ртути и того же эфирата трипропилалюминия в н. гексане дипропилртуть получается почти с выходом 80%. Во всех случаях, однако, для получения диалкилртути необходимо применять полуторный избыток соответствующего триалкилалюминия. При получении диизобутилртути наблюдалось незначительное выделение металлической ртути.

Получение таллийорганических соединений из эфирных растворов треххлористого таллия и алюминийтриалкилов протекает весьма сходно с магнийорганическим синтезом [8]. Главными продуктами реакции и здесь являются хлориды диалкилталлия:

$$3TlCl_3 + 2R_3Al \rightarrow 3R_2TlCl + AlCl_3;$$
$$R = C_2H_5; \quad n\text{-}C_3H_7; \quad i\text{-}C_4H_9.$$

Попутно всегда образуется некоторое количество однохлористого таллия. В случае $R = CH_3$ и $i\text{-}C_3H_7$ хлористый таллий является практически единственным продуктом реакции.

Взаимодействие триэтил- и триизобутилалюминия с четыреххлористым оловом протекает энергично, однако тетраалкилолово образуется в сравнительно жестких условиях. Кроме того, даже в избытке триалкилалюминия всегда получается некоторое количество продуктов неполного алкилирования:

$$3SnCl_4 + 4R_3Al \rightarrow 3SnR_4 + 4AlCl_3.$$

Четыреххлористое олово алкилируется триэтилалюминием при кипячении в н. гептане с небольшим избытком триэтилалюминия, образуя тетраэтилолово с выходом 71% и хлористое триэтилолово. Аналогично, взаимодействие четыреххлористого олова с триизобутилалюминием приводит к тетраизобутилолову (выход 53,6%) и хлористому триизобутилолову; последнее было гидролизовано едким натром в гидроокись, давшую при перегонке с металлическим натрием окись триизобутилолова.

Получение тетраэтилсвинца из двуххлористого свинца и триэтилалюминия осуществить с удовлетворительным выходом, по-видимому, нельзя, поскольку образующиеся при реакции алкилалюминийгалогениды и тем более хлористый алюминий [9] обладают по отношению к тетраалкилсвинцу значительным диалкилирующим действием. Найдено [9], что даже диэтилалюминийхлорид частично деалкилирует тетраэтилсвинец до хлористого триэтилсвинца:

$$(C_2H_5)_4Pb + (C_2H_5)_2AlCl \rightarrow (C_2H_5)_3PbCl + (C_2H_5)_3Al.$$

Мы нашли, однако, что тетраалкилсвинец может быть получен при помощи алюминийтриалкилов, если в качестве исходной свинцовой соли применять безводный ацетат свинца:

$$4AlR_3 + 6Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow 4Al(CH_3COO)_3 + 3Pb + 3PbR_4.$$

При получении тетраэтилсвинца алкилированием ацетата свинца триэтилалюминием в качестве растворителя могут быть использованы

бензол, гептан или сам тетраэтилсвинец. Выходы тетраэтилсвинца при работе в бензоле достигают 68—70%. Формиат свинца дает более низкие выходы тетраэтилсвинца (15—17%), чем ацетат.

Взаимодействие ацетата свинца с триизобутилалюминием в толуоле или гептане приводит к образованию тетраизобутилсвинца с выходом ~25%; при этом образуется также некоторое количество других устойчивых свинцовоорганических соединений. После обработки реакционной массы водой было выделено кристаллическое вещество с т. разл. 198°. Это же, по-видимому, вещество было главным продуктом, выделенным после разложения водой реакционной массы из хлористого свинца и триизобутилалюминия в толуоле или гептане. При 10-часовом кипячении в эфире триизобутилалюминия с избытком $PbCl_2$ большая часть алюминийорганического соединения осталась непрореагировавшей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтилстибин. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и вводом для азота, помещено 21 *г* (0,1174 *М*) свежесублимированной и растертой в порошок трехфтористой сурьмы и 50 *мл* абсолютного эфира, после чего прибор был хорошо промыт чистым азотом. При энергичном перемешивании к суспензии добавлено 15,5 *г* (0,136 *М*) триэтилалюминия при умеренном кипении эфира за счет теплоты реакции (~2 часа); после отгонки эфира триэтилстибин отогнан непосредственно из реакционной колбы в вакууме (75 *мм*) в колбочку Фаворского, из которой перегнан вторично в токе азота. Получено 17,3 *г* триэтилстибина (70,5% от теорет.) с т. кип. 158—160°, d_4^{20} 1,322. Литературные данные [10]: т. кип. 158,5° (730 *мм*); d^{16} 1,3244; [11], т. кип. 161,4°.

Трипропилстибин. Аналогично из 8,9 *г* трехфтористой сурьмы в 30 *мл* эфира и 12,0 *г* эфирата трипропилалюминия получено 8,2 *г* трипропилстибина (выход 66%), т. кип. 82—83° (14 *мм*), d_4^{20} 1,242. Литературные данные [5]: т. кип. 100°(25 *мм*); d_4^{20} 1,241.

Триизобутилстибин. а) В тех же условиях из 17,9 *г* трехфтористой сурьмы и эфирата триизобутилалюминия (из 20,0 *г* триизобутилалюминия) получено 22,2 *г* (выход 77%) триизобутилстибина в виде подвижной бесцветной жидкости с т. кип. 101,5°(8 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4955, d_4^{20} 1,124. Литературные данные [5]: т. кип. 135°(31 *мм*); d^{23} 1,323. Найдено: С 48,48; 48,56; Н 9,08; 9,06%. $C_{12}H_{27}Sb$. Вычислено: С 49,17; Н 9,28%.

Дибромид, полученный при действии брома на $Sb(i\text{-}C_4H_9)_3$ в четыреххлористом углероде, имел т. пл. 95° (из эфира) и плавился без депрессии смешанной пробы с дибромидом триизобутилстибина, полученного нами из $SbCl_3$ и $i\text{-}C_4H_9MgBr$. Литературные данные [12]: т. пл. 78°.

б) 48 *г* свежеперегнанной треххлористой сурьмы в 200 *мл* эфира добавлено к эфирату триизобутилалюминия (из 42 *г* триизобутилалюминия); после разложения 20%-ным NaOH, промывки водой (без доступа воздуха!) и высушивания хлористым кальцием получено 39 *г* триизобутилстибина (выход 63%) с т. кип. 105,5—106,5° (14 *мм*), n_D^{20} 1,4948 Дибромид идентичен с полученным ранее. При реакции выделилось ~1,1 *г* металлической сурьмы.

Триэтилвисмут. В приборе, аналогичном использованному, для получения триалкилстибинов к 13 *г* свежевозгнанного треххлористого висмута в 20 *мл* абсолютного эфира добавлено 5,0 *г* триэтилалюминия (~6,5% избытка) в 20 *мл* эфира. Реакция проводилась при кипении эфира (за счет теплоты реакции); образовавшийся вначале бледножелтый осадок растворился при дальнейшем добавлении триэтилалюминия. Полученный прозрачный раствор чрезвычайно легко мутился при соприкосновении с воздухом; все дальнейшие операции проводились в атмосфере чистого азота

со строжайшим соблюдением правил защиты от воздуха. Реакционная масса была разложена водой, эфирный раствор промыт водой, насыщенной азотом, и высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 10,5 *г* триэтилвисмута (выход 86%), т. кип. 104—105° (76 *мм*); d^{20} 1,820. На воздухе воспламеняется. Литературные данные [6]: т. кип. 107° (79 *мм*); *d* 1,82.

Трипропилвисмут. Аналогично из 10,0 *г* треххлористого висмута и 12,0 *г* эфирата трипропилалюминия получено 7,6 *г* трипропилвисмута (выход 70,9%), т. кип. 89—91° (10 *мм*); d^{20} 1,615. Литературные данные [6]: т. кип. 86—87° (8 *мм*); d^{17} 1,621.

Триизобутилвисмут. К 30,0 *г* треххлористого висмута в 60 *мл* эфира добавлено 20,0 *г* триизобутилалюминия; в отличие от предыдущих опытов наблюдалось выделение металлического висмута. Реакционная масса обработана водой, эфирный слой высушен хлористым кальцием и разогнан в вакууме в токе азота. При 9 *мм* триизобутилвисмут кипит без разложения. Получено 31,5 *г* (выход 87,2%) триизобутилвисмута с т. кип. 115—116° (9 *мм*); d^{20} 1,477. На воздухе воспламеняется. Литературные данные [7]: т. кип. 160—162° (74 *мм*) (с разложением). Найдено: C 37,76, 37,66; H 7,12; 7,14; Bi 54,44; 54,74%. $C_{12}H_{27}Bi$. Вычисленно: C 37,89; H 7,16; Bi 54,94%.

Диэтилртуть. К суспензии 27,1 *г* (0,1 *М*) измельченной хлорной ртути в 50 *мл* гексана добавлено в токе азота и при перемешевании 11,4 *г* (0,1 *М*) триэтилалюминия в 50 *мл* гексана (40—50°). Реакционная масса перемешивалась при 40° 2 часа, после чего была разложена смесью льда и бикарбоната натрия. Водный слой экстрагирован эфиром; после высушивания хлористым кальцием и отгонки эфира и гексана получено 15,0 *г* диэтилртути (выход 58,6%), т. кип. 95—96° (90 *мм*); h_D^{22} 1,5400, d_4^{20} 1,4658. Литературные данные [13]: т. кип. 57° (16 *мм*); $n_D^{23.2}$ 1,5399; [14]: d_4^{20} 1,4660.

Дипропилртуть. а) Аналогично предыдущему из 13,8 *г* ацетата ртути в 50 *мл* гексана и 10,0 *г* эфирата трипропилалюминия при температуре кипения гексана получено 10,6 *г* дипропилртути (выход 79%) с т. кип. 72,5—73,5° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5170; d_4^{20} 2,0256. Литературные данные [15]: т. кип. 89—91° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5162; d_4^{20} 2,0201. Найдено: C 25,11; 25,11; H 4,95; 4,88%. $C_6H_{14}Hg$. Вычисленно C 25,12; H 4,92.

б)К 23 *г* бромной ртути в 40 *мл* абсолютного эфира было добавлено 15 *г* эфирата трипропилалюминия; эфир кипел за счет реакции. Смесь кипятилась при перемешивании 2 часа. После разложения получено 3,4 *г* дипропилртути (19,6%) с т. кип. 90—95° (30 *мм*), n_D^{20} 1,5172, и 8,9 *г* бромистой пропилртути (45,9%) с т. пл. 133—134° (из спирта). Литературные данные для бромистой пропилртути [16]: т. пл. 138°; [17]: т. пл 135,4°. Найдено: C 11,04; 11,02; H 2,23; 2,25%. C_3H_7HgBr. Вычислено: C 11,13; H 2,18%.

Бромистая изопропилртуть. К 25 *г* бромной ртути в 50 *мл* эфира добавлено 16,7 *г* эфирата триизопропилалюминия. Смесь нагревалась при перемешивании 6 час., затем была разложена водой. Бромистая изопропилртуть извлечена большим количеством эфира: получено 16,0 *г* бромистой изопропилртути (выход 71,4%), т. пл. 97—98° (из эфира). Литературные данные [18]: т. пл. 98°. Найдено: C 11,40; 11,55; H 2,20; 2,32%. i-C_3H_7HgBr. Вычислено: C 11,13; H 2,18%.

Диизобутилртуть. Из 28 *г* бромной ртути и 15,5 *г* триизобутилалюминия в 100 *мл* эфира получено 16,0 *г* диизобутилртути (выход 65,5%), т. кип. 123—123,5° (65 *мм*); n_D^{20} 1,4964; d_4^{20} 1,770. Литературные данные [15]; т. кип. 108—109° (25 *мм*); n_D^{0} 1,4969; d_4^{20} 1,7670. Найдено: C 30,02; 30,24; H 5,78; 5,70%. $C_8H_{18}Hg$. Вычисленно: C 30,46; H 5,76%.

Кроме того, была выделена бромистая изобутилртуть с т. пл. 78° (из

спирта), не обнаружившая депрессии температуры плавления смешанной пробы с образцом, полученным из $HgBr_2$ и i-C_4H_9MgBr. Литературные данные [17]: т. пл. 55,5°. Найдено: С 13,89; 13,96; Н 2,68; 2,61%. C_4H_9HgBr. Вычислено: С 14,22; Н 2,68%.

При получении диизобутилртути выделение металлической ртути было более значительно, чем в остальных случаях.

Хлористый диэтилталлий. К 20 *мл* эфирного раствора, содержащего 5,15 *г* $TlCl_3$, при охлаждении льдом и при перемешивании добавлялся в токе азота эфират из 2.3 *г* триэтилалюминия. Реакционная масса обработана соляной кислотой (1 : 1), осадок промыт водой, спиртом и эфиром; всего получено 4,7 *г* осадка. Диэтилталлийхлорид извлекался сухим пиридином. Получено 3,90 *г* хлористого диэтилталлия (выход 62,3% от теорет). Найдено: С 16,23; 16,05; Н 3,44; 3,24; Cl 12,10; 12,13%. $C_4H_{10}TlCl$. Вычислено: С 16,12; Н 3,38; Cl 12,23%.

Хлористый дипропилталлий получен аналогично из 20 *мл* раствора $TlCl_3$ и 3,0 *г* эфирата трипропилалюминия; выход 3,21 *г* (56,7% от теорет.). Найдено: С 22,13; 22,27; Н 4,38; и 4,54%. $C_6H_{14}TlCl$. Вычислено: С 24,10; Н 4,33%.

Хлористый диизобутилталлий. Из 44,5 *мл* раствора $TlCl_3$ и 8,0 *г* триизобутилалюминия получено 11,6 *г* хлористого диизобутилталлия (выход 63% от теорет.). Найдено: С 27,18; 27,33; Н 5.04; 5,19; Cl 10,29; 10,05%. $C_8H_{18}TlCl$. Вычислено: С 27,14; Н 5,12; Cl 10,05%.

В тех же условиях из эфирного раствора треххлористого таллия и эфиратов триметил- и триизопропилалюминия получен однохлористый таллий с почти количественным выходом.

Тетраэтилолово. 40,0 *г* четыреххлористого олова добавлено в токе чистого азота и при перемешивании к раствору 34,0 *г* триэтилалюминия в 40 *мл* н.гексана при умеренном кипении последнего за счет теплоты реакции. Кипячение продолжено еще 1,5 часа, реакционная масса разложена водой, водный слой экстрагирован эфиром. После высушивания хлористым кальцием и отгонки растворителей получено 25,8 *г* тетраэтилолова (выход 71,4% от теорет.), т. кип. 51 — 51,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4738; d_4^{20} 1,1990. Литературные данные [19]: т. кип. 73° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4724; $d_4^{19,7}$ 1,1988. Найдено: Sn 50,48; 50,25%. $C_8H_{20}Sn$. Вычислено: Sn 50,52%.

При перегонке остатка получено 7 *г* хлористого триэтилолова с т. кип. 86 — 88° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,4085; d_4^{6} 1,4274. Литературные данные [19]: т. кип. 94° (13 *мм*); $n_D^{23,3}$ 1,50553; $d_D^{23,3}$ 1,4288. Найдено: Sn 48,53; 48,78%. $C_6H_{15}SnCl$. Вычислено: Sn 49,18%.

Тетраизобутилолово. 18,8 *г* четыреххлористого олова добавлено к раствору 19,0 *г* триизобутилалюминия в н. гептане (40 — 48°). Реакционная масса разложена избытком 25%-ного едкого натра, водный слой экстрагирован эфиром, соединенные растворы тетраизобутилолова промыты водой и высушены хлористым кальцием. Получено 8,5 *г* тетраизобутилолова (выход 53,6% от теорет.) с т. кип. 128 — 129° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4751; d_4^{20} 1,0517. Литературные данные [19]: т. кип. 143° (16,5 *мм*); n_D^{23} 1,4742; d_4^{23} 1,0540; [20]: n_D^{20} 1,4760. Найденно: С 55,0; 55,14; Н 10,37; 10,59; Sn 33,77; 34,11%. $C_{16}H_{36}Sn$. Вычислено: С 55,35; Н 10,43; Sn 34,18%.

Двукратная перегонка над натрием остатка дала 7,4 *г* окиси триизобутилолова с т. кип. 197 — 198° (12 *мм*); n_D^{21} 1,4850; d_4^{20} 1,1547. Найдено: С 48,52; 48,71; Н 9,04; 9,31; Sn 39,90; 39,90%. $C_{24}H_{54}Sn_2O$. Вычислено: С 48,36; Н 9,14; Sn 39,83%.

Тетраэтил винец. а) К 35 *г* безводного ацетата свинца в 60 *мл* бензола добавлено 12,0 *г* триэтилалюминия (температура 65—70° за счет теплоты реакции). Смесь кипятилась при перемешивании 2,5 часа и разлагалась водой. С водяным паром отогнано 11,9 *г* тетраэтилсвинца (выход 68,8%) с т. кип. 84—85° (15 *мм*), n_D^{19} 1,5200; d_4^{20} 1,653. Литератур-

ные данные [21]: т. кип. 83° (14 *мм*); n_D^{18} 1,5218; d_4^{18} 1,6591; [22]: n_D^{20} 1,5198; d_4^{20} 1,6528.

б) Аналогично из 52,8 *г* ацетата свинца и 15,1 *г* триэтилалюминия в 42,8 *г* тетраэтилсвинца получено всего 58,0 *г* тетраэтилсвинца (выход 15,2 *г*, 58%), т. кип. 90—91° (16 *мм*); n_D^{20} 1,5202.

Тетраизобутилсвинец. В обычном приборе к 30,0 *г* безводного ацетата свинца в 60 *мл* сухого толуола было добавлено 13,2 *г* триизобутилалюминия; наблюдалось обильное выделение металлического свинца. Смесь нагревалась до кипения 5,5 час., после чего реакционная масса почти не выделяла при гидролизе изобутана. После отгонки с паром и извлечения эфиром полученно 6,8 *г* тетраизобутилсвинца с т. кип. 101—102° (1,5 *мм*); n_D^{22} 1,5079; d_4^{20} 1,3232. Выход ~25%. Литературные данные [23]: $n_D^{20,2}$ 1,5042; $d_4^{20,2}$ 1,3240. Найдено: С 43,91; 43,83; Н 7,86; 7,95%. $C_{16}H_{36}Pb$. Вычислено С 44,10; Н 8,33%.

После перекристаллизации остатка от перегонки тетраизобутилсвинца из петролейного эфира (40—50°) получены мягкие кристаллы с т. разл. 198°. Найдено: С 34,75; 34,71; Н 6,64; 6,55; Pb 54,93; 54,52 %.

Хлористый свинец и триизобутилалюминий. Смесь 50 *г* хлористого свинца и 19,5 *г* триизобутилалюминия в 50 *мл* н. гептана кипятилась 14 час. После разложения водой, отгонки с водяным паром и извлечения эфиром растворители были отогнаны, а остаток (8,1 *г*) перекристаллизован из петролейного эфира (40—50°); т. разл, 198°. Найдено: С 34,93; 34,93; Н 6,66; 6,55 %.

ВЫВОДЫ

Алюминийтриалкилы с солями сурьмы, висмута, ртути, таллия, олова и свинца дают алкильные производные этих металлов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Köster, Angew. Chemie 68, 383 (1956).
2. R. F. Ruthruff, Амер. пат. 2247821; Chem. Abstrs. 35, 6269 (1941).
3. R. V. Lindsey, Амер. пат. 2473434; Chem. Abstrs. 43, 7953 (1949).
4. Л. И. Захаркин и О. Ю. Охлобыстин, Докл. АН СССР 116, 236 (1957).
5. W. J. C. Dyke, W. C. Davies, W. J. Jones, Chem. Soc, 1930, 463.
6. W. C. Davies, J. Norwick, W. J. Jones, Bull. Soc. Chim. Trance 49, 187 (1931).
7. A. Marguardt, Ber. 20, 1516 (1887).
8. E. Krause, A. V. Grosse, Ber. 58, 1933 (1925).
9. H. Gilman, L. D. Apperson, J. Organ. Chem. 4, 162 (1939).
10. F. A. Paneth, H. Loleit, J. Chem. Soc. 1935, 371.
11. C. H. Bamford, D. L. Levi, D. M. Newitt, J. Chem. Soc. 1946, 468.
12. M. Brinnand, W. J. C. Duke, W. H. Jones, W. J. Jones, J. Chem. Soc. 1932, 1815.
13. C. S. Marvell, V. L. Could, J. Amer. Chem. Soc. 44, 153 (1922).
14. H. Gilman, R. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 52, 3314 (1940).
15. Н. Н. Мельников, Ж. общ. химии 16, 2065 (1946).
16. C. S. Marvell, C. G. Gaverke, E. L. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 47, 3009 (1925).
17. T. H. Vaughn, K. J. Spahr, J. A. Nievwland, J. Amer Chem. Soc. 55, 4207 (1933).
18. E. L. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 50, 167 (1928).
19. G. Grüttner, E. Krause, Ber. 50, 1803 (1917).
20. L. L. Gessbein, V. N. Jpatieff, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1541 (1952).
21. G. Grüttner, E. Krause, Ber. 49, 1415 (1916).
22. W. J. Jones, Werner, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1273 (1918)
23. G. Grüttner, E. Krause, Ber. 50, 282 (1917).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Б. М. МИХАЙЛОВ и Л. С. ПОВАРОВ

ПОЛИЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 6. СИНТЕЗ МЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИФЕНИЛПОЛИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В предыдущем сообщении [1] нами был описан синтез фенил-*p*-толил производных бутадиена-1,3 и гексатриена-1,3,5. В настоящей работе, используя тот же метод, мы получили фенил-*o*-толил- и фенил-*m*-толилпроизводные бутадиена-1,3 и гексатриена-1,3,5 а также производные 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и 1,1-дифенилгексатриена-1,3,5 с метильной группой в алифатической цепи.

Синтез фенилтолилпроизводных осуществлялся путем конденсации фенилированных этоксиацеталей (I) с *o*- и *m*-ксилилмагнийхлоридами с последующим отщеплением от образовавшихся продуктов — диарилполиэтоксиалканов (II) элементов спирта по схеме

$$C_6H_5-(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2)_n-CH(OC_2H_5)_2+ClMgCH_2Ar\rightarrow$$

(I)

$$\rightarrow C_6H_5-(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2)_n-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-Ar\rightarrow C_6H_5-(CH=CH)_{n+1}-Ar$$

(II) (III—VI)

где $n=1,2$; Ar = *o*-толил; *m*-толил.

(III) $n=1$; Ar = *o*-толил; (IV) $n=1$; Ar = *m*-толил

(V) $n=2$; Ar = *o*-толил; (VI) $n=2$; Ar = *m*-толил

Исходные фенилированные этоксиацетали (I) получались описанным ранее методом [2]. Конденсация этоксиацеталей с магнийорганическими соединениями осуществлялась путем смешения реагентов, отгонки эфира и нагревания, вначале при температуре 100—110°, а затем при температуре 160°. Быстрый подъем температуры выше 110° обычно вызывает бурное течение реакции и приводит к снижению выхода углеводородов. Расщепление диарилполиэтоксиалканов (II) осуществлялось нагреванием в смеси спирта с бромистоводородной кислотой.

Для получения полиеновых углеводородов с метильной группой в алифатической цепи были синтезированы соответствующие этоксиацетали. С этой целью была осуществлена конденсация ацеталя бензальдегида с изопрениловым эфиром, протекающая по следующей схеме

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-OC_2H_5+CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-OC_2H_5\xrightarrow{ZnCl_2}C_6H_5-\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OC_2H_5)_2$$

(VII)

Выход 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутана (VII) составил 81%. Высокий выход вещества (VII) объясняется тем, что это соединение в очень малой степени обладает способностью вступать в дальнейшую конденсацию с изопропениловым эфиром. При изучении этой реакции было найдено, что трехфтористый бор совершенно не пригоден в качестве катализатора, так как вызывает полимеризацию изопропенилового эфира. 1,3,3-Триэтокси-1-фенилбутан был использован для получения 1,4-дифенил-2-метилбутадиена-1,3 по схеме

$$C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OC_2H_5)_2 + ClMgCH_2C_6H_5 \rightarrow$$

(VII)

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[-\,C_2H_5OH]{HBr}$$

(VIII)

$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-C_6H_5$$

(IX)

Конденсация вещества (VII) с винилэтиловым эфиром протекает с очень плохим выходом. Ввиду этого для получения 1,6-дифенил-3-метилгексатриена-1,3,5 была изучена реакция 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана (I, $n = 1$) с пропенилэтиловым эфиром

$$C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-CH(OC_2H_5)_2 + CH_3-CH=CH-OC_2H_5 \xrightarrow{BF_3}$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH(OC_2H_5)_2$$

(X)

1,1,3,5-Тетраэтокси-2-метил-5-фенилпентан (X) был получен с выходом 50%. Конденсацией этого соединения с бензилмагнийхлоридом и последующим отщеплением элементов спирта от образовавшегося продукта (XI) был синтезирован 1,6-дифенил-3-метилгексатриен-1,3,5 (XII)

$$C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH(OC_2H_5)_2 + ClMgCH_2C_6H_5 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{CH}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow[-\,C_2H_5OH]{HBr}$$

(XI)

$$\rightarrow C_6H_5-CH=CH-CH=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH-C_6H_5$$

(XII)

Промежуточные продукты — диарилполиэтоксиалканы (II, VIII, XI) не были выделены в чистом виде ввиду того, что при их образовании происходит, по-видимому, частичное отщепление этоксигрупп. Фракции, соответствующие этим соединениям, при анализе давали завышенное содержание углерода.

Все полученные углеводороды хорошо перекристаллизовываются из спирта, однако производные гексатриена-1,3,5 необходимо хроматографировать для очистки от примесей смолистых веществ, образующихся при их получении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Фенил-4-*o*-толилбутадиен-1,3 (III). К эфирному раствору *o*-ксилил-α-магнийхлорида, приготовленному из 28 *г* (0.2 *M*) α-хлор-*o*-ксилола, 4.8 *г* (0.2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 25 *г* (0.1 *M*) 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана. Эфир из реакционной смеси отгонялся на глицериновой бане. При температуре в бане 100—110° смесь выдерживалась в течение 2 час., после чего температура бани повышалась до 160° и выдерживалась в течение 30 мин. По охлаждении до комнатной температуры к реакционной смеси прибавлялось 150 *мл* эфира и производилось разложение 5%-ной соляной кислотой; эфирный слой промывался водой, нейтрализовался 2%-ным раствором соды, промывался снова водой и сушился над поташом. После отгонки эфира продукты реакции разгонялись в вакууме. Была получена фракция с т. кип. 148—150° (2 *мм*) в количестве 9 *г*. 3 *г* этой фракции растворялись в смеси 100 *мл* спирта и 30 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты, и раствор нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 15 час. По охлаждении до комнатной температуры из раствора выделялись маслообразное вещество и кристаллы. Кристаллы отфильтровывались, промывались на фильтре небольшим количеством спирта и высушивались. Получено 0.63 *г* 1-фенил-4-*o*-толилбутадиена-1,3 (выход 9% на этоксиацеталь), который после перекристаллизации из спирта представлял собой бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 90—90.5°, обладающее фиолетовой флуоресценцией в растворах и в твердом виде. Найдено: С 92.68; 92.64; Н 7.64; 7.45%. $C_{17}H_{16}$. Вычислено: С 92.68; Н 7.32%. Описанным методом были получены и все остальные углеводороды.

1-Фенил-4-*m*-толилбутадиен-1,3 (IV). К эфирному раствору *m*-ксилил-α-магнийхлорида, приготовленному из 28 *г* (0.2 *M*) α-хлор-*m*-ксилола, 4.8 *г* (0.2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 25 *г* (0.1 *M*) 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана. Реакция проводилась так же, как и в случае получения 1-фенил-4-*o*-толилбутадиена-1,3. Из продуктов реакции при разгонке в вакууме была выделена фракция с т. кип. 144—148° (1.5 *мм*) в количестве 12 *г*. 3 *г* этой фракции растворялись в смеси 100 *мл* спирта и 30 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты, и раствор нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 15 час. Выделившиеся кристаллы отфильтровывались и промывались спиртом. Получено 0.8 *г* (выход 14.4% на этоксиацеталь) 1-фенил-4-*m*-толилбутадиена-1,3, который после перекристаллизации из спирта и уксусной кислоты имел т. пл. 95—96.5°. Углеводород флуоресцирует как в растворе, так и в твердом виде. Найдено: С 92.21; 92.22; Н 7.45; 7.26. $C_{17}H_{16}$. Вычислено: С 92,68; Н 7,32%.

1-Фенил-4-*o*-толилгексатриен-1,3,5 (V). К эфирному раствору *o*-ксилил-α-магнийхлорида, полученному из 28 *г* (0.2 *M*) α-хлор-*o*-ксилола, 4.8 *г* (0.2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 25 *г* (0.08 *M*) 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентана. Реакция проводилась описанным выше методом. В результате разгонки получена фракция с т. кип. 177—185 (2.5 *мм*) в количестве 10 *г*. 2 *г* из фракции 177—185° (2.5 *мм*) растворялись в смеси 60 *мл* спирта и 20 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты; раствор

нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 3 час. По охлаждении выделялись кристаллы, которые были отфильтрованы. В результате последующего кипячения в продолжение 12 час. было получено всего 0,57 *г* (выход на этоксиацеталь 18,7%) 1-фенил-6-*о*-толилгексатриена-1,3,5, который был подвергнут хроматографии на окиси алюминия из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 1) и затем перекристаллизован из спирта.

Полученный 1-фенил-6-*о*-толилгексатриен-1,3,5 представляет собой бесцветное кристаллическое вещество с чуть заметным желтоватым оттенком; т. пл. 106—107°. Углеводород обладает голубой флуоресценцией в растворах и в твердом виде. Найдено: C 92,53; 92,41; H 7,56; 7,57%. $C_{19}H_{18}$. Вычислено: C 92,74; H 7,26%.

1-Фенил-6-*m*-толилгексатриен-1,3,5 (VI). К эфирному раствору *m*-ксилил-α-магнийхлорида, полученного из 28 *г* α-хлор-*m*-ксилола (0,2 *M*), 4,8 *г* (0,2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 25 *г* (0,08 *M*) 1,1,3,5-тетраэтокси-5-фенилпентана. Реакция велась по описанному выше методу. При разгонке продуктов реакции получена фракция с т. кип. 176—180° (2 *мм*) в количестве 12 *г*. 3 *г* этой фракции растворялись в смеси 100 *мл* спирта и 30 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты. Раствор нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 3 час. По охлаждении раствора выделились кристаллы, которые были отфильтрованы, а раствор подвергнут дальнейшему кипячению в течение 12 час. В результате было получено еще некоторое количество кристаллов. После промывки спиртом было получено 0,63 *г* (выход на взятый этоксиацеталь 13%) 1-фенил-6-*m*-толилгексатриена-1,3,5, который был подвергнут хроматографии на окиси алюминия из смеси бензола и петролейного эфира (1 : 1) и перекристаллизован из спирта. Выделенный таким образом 1-фенил-6-*m*-толилгексатриен-1,3,5 представлял собой бледно-желтые кристаллы с т. пл. 147,5—148,0°, обладающие голубой флуоресценцией в растворах и очень слабой флуоресценцией в твердом виде. Найдено: C 92,50; 92,55; H 7,53; 7,48%. $C_{19}H_{18}$. Вычислено: C 92,74; H 7,26%.

Конденсация ацеталя бензальдегида с изопропенилэтиловым эфиром. 1,3,3-Триэтокси-1-фенилбутан (VII). К нагретой до 45° смеси 30 *г* (0,17 *M*) ацеталя бензальдегида и 2 *мл* 5%-ного раствора $ZnCl_2$ в эфире при энергичном перемешивании прибавляют по каплям 5 *г* (0,06 *M*) изопропенилэтилового эфира. Реакция велась при температуре 43—45°. По окончании прибавления реакционная смесь выдерживалась при 45—50° в течение часа, после чего охлаждалась до комнатной температуры, разбавлялась 50 *мл* эфира и промывалась 2%-ным раствором NaOH для нейтрализации катализатора. Затем эфирный слой отделялся и сушился над плавленым K_2CO_3.

При разгонке были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип.	63—65° (2 *мм*);	17 *г*
Фр. II, т. кип.	65—100° (2 *мм*);	1,5 *г*
Фр. III, т. кип.	100—105° (2 *мм*);	13 *г*
Остаток		2,5 *г*

Первая фракция являлась исходным ацеталем бензальдегида, третья фракция представляла собой продукт присоединения изопропенилэтилового эфира к ацеталю бензальдегида — 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан (выход 81%), который при повторной разгонке имел т. кип. 113—114° (3 *мм*); d_4^{20} 0,9613; n_D^{20} 1,4756; *MR* найдено 78,10; *MR* вычислено 77,42. Найдено: C 72,21; 72,48; H 9,62; 9,49%. $C_{16}H_{26}O_3$. Вычислено: C 72,14; H 9,39%.

1,4-Дифенил-2-метилбутадиен-1,3 (IX). К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 13 *г* (0,1 *M*) хлористого бензила, 2,4 *г* (0,1 *г*-атома) магния и 100 *мл* эфира, прибавлялось 9 *г* (0,034 *M*) 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутана. Реакция проводилась по описанному выше

методу. Из продуктов реакции была выделена фракция с т. кип. 163—170° (3 *мм*) в количестве 5 *г*. 2,5 *г* этой фракции растворялись в смеси 100 *мл* спирта и 30 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты, и раствор нагревался до кипения с обратным холодильником в течение 20 час. По охлаждении до комнатной температуры выделились кристаллы, которые отфильтровывались и промывались спиртом. Получено 0,44 *г* (выход на этоксиацеталь 12%) 1,4-дифенил-2-метилбутадиена-1,3, который после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 81—82,5° и представлял собой бесцветное кристаллическое вещество, обладающее флуоресценцией в растворах и в твердом виде. Найдено: С 92,74; 92,60; Н 7,32; 7,26%. $C_{17}H_{16}$. Вычислено С 92,68; Н 7,32%.

Конденсация 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана с пропенилэтиловым эфиром. 1,1,3,5-Тетраэтокси-2-метил-5-фенилпентан (X). К 198 *г* (0,78 *М*) 1,1,3-триэтокси-3-фенилпропана прибавлялось 0,2 *г* эфирата BF_3; смесь нагревалась до 50° и при перемешивании к ней прибавлялось 17,5 *г* (0,2 *М*) пропенилэтилового эфира с такой скоростью, чтобы температура в реакционной массе, охлаждаемой водой, была 48—50°. По окончании прибавления смесь выдерживалась 15 мин. при 50° и затем охлаждалась до комнатной температуры. Для нейтрализации катализатора добавлялось 2 *г* безводного Na_2CO_3, и смесь перемешивалась в течение 3 ч. После этого осадок отфильтровывался, и продукты реакции подвергались разгонке. Были получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 100—104° (2,5 *мм*);	158 *г*
Фр. II, т. кип. 104—140° (2,5 *мм*);	4 *г*
Фр. III, т. кип. 140—145° (2,5 *мм*);	34 *г*
Остаток	17 *г*

Первая фракция являлась исходным этоксиацеталем. Третья фракция представляла собой 1,1,3,5-тетраэтокси-2-метил-5-фенилпентан (выход 50,3%), который при вторичной перегонке имел т. кип. 130—131° (2 *мм*): d_4^{20} 0,9642; n_D^{20} 1,4702; *MR* найдено 97,98; *MR* вычислено 97,52. Найдено: С 70,88; 70,95; Н 9,85; 10,12%. $C_{20}H_{34}O_4$. Вычислено: С 70,96; Н 10,12%.

1,6-Дифенил-3-метилгексатриен-1,3,5 (XII). К эфирному раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 26 *г* (0,2 *М*) хлористого бензила, 4,8 *г* (0,2 *г*-атома) магния и 150 *мл* эфира, прибавлялось 26 *г* (0,68 *М*) 1,1,3,5-тетраэтокси-2-метил-5-фенилпентана. Реакция велась описанным выше образом. В результате разгонки продуктов реакции была выделена фракция с т. кип. 162—167° (1,5 *мм*) в количестве 13 *г*. 2,5 *г* этой фракции растворялись в смеси 100 *мл* спирта и 30 *мл* концентрированной бромистоводородной кислоты. Раствор нагревался до кипения с обратным холодильником 4 часа, выделившиеся при охлаждении кристаллы отфильтровывались, и кипячение продолжено еще в течение 12 час. Всего было получено 0,59 *г* (выход на этоксиацеталь 18,5%) 1,6-дифенил-3-метилгексатриена-1,3,5, который после хроматографирования на окиси алюминия и перекристаллизации из спирта представлял собой светло-желтое вещество с т. пл. 130—131°, обладающее голубой флоуресценцией в растворах и в твердом виде. Найдено: С 92,32; 92,22; Н 7,28; 7,45%. $C_{19}H_{18}$. Вычислено: С 92,74; Н 7,26%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена конденсация ацеталей с пропенилэтиловым и изопропенилэтиловым эфирами, в результате которой получены продукты присоединения непредельных эфиров к ацеталям — 1,1,3,5-тетраэтокси-2-метил-5-фенилпентан и 1,3,3-триэтокси-1-фенилбутан.

2. Конденсацией различных фенилированных этоксиацеталей с арилметилмагнийхлоридами получены соответствующие фениларилэто-

ксиалканы, отщеплением от которых элементов спирта получены гомологи 1,4-дифенилбутадиена-1,3 и 1,6-дифенилгексатриена-1,3,5, содержащие метильную группу в ароматическом ядре или в алифатической цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлол и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 839.
2. Б. М. Михайлов и Л. С. Поваров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1239.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

В. Ф. МИРОНОВ, А. Д. ПЕТРОВ и Н. Г. МАКСИМОВА

МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ α- И β-ТРИМЕТИЛСИЛИЛАКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ВИНИЛПРОИЗВОДНЫХ КРЕМНИЯ, ГЕРМАНИЯ И ОЛОВА

Первое кремнеорганическое соединение, содержащее виниловый радикал $(C_2H_5)_3SiCH = CH_2$, было получено [1] дегидрохлорированием $(C_2H_5)_3SiCHClCH_3$ спиртовой щелочью. Этот путь синтеза винилпроизводных кремния был впоследствии перенесен на другие кремнеорганические соединения с использованием иных дегидрохлорирующих реагентов: хинолина [2] и хлористого алюминия [3]. В частности, было показано, что α - и β -хлорэтилтрихлорсиланы легко отщепляют HCl (α-изомер несколько хуже, чем β-изомер) в присутствии каталитических количеств $AlCl_3$ и образуют с хорошими выходами $CH_2 = CHSiCl_3$ [3,4]. Хинолин также дегидрохлорирует эти соединения, однако отщепление HCl от α-кремнехлорида происходит значительно труднее, чем от β-кремнехлорида [5,6]. Замена одного из трех атомов хлора у кремния на какой-либо радикал делает применение хлористого алюминия невозможным [7], так как при этом вместо дегидрохлорирования молекула претерпевает распад или перегруппировку. Напротив, хинолин пригоден для дегидрохлорирования β-кремнехлоридов с любыми заместителями у атомов кремния [2, 8—10].

Впоследствии метод дегидрохлорирования получил распространение и при синтезе не только винил-, но и иных алкенилзамещенных силанов [7, 11—14]. Мы недавно осуществили с небольшим выходом синтез винилтрихлоргермана по аналогичной схеме [15]

$$C_2H_5GeCl_3 \xrightarrow{SO_2Cl_2} ClCH_2CH_2GeCl_3 \xrightarrow{\text{хинолин}} CH_2 = CH_2GeCl_3.$$

Применение [16] в этой реакции вместо хинолина хлористого алюминия оказалось, однако, мало эффективным, так как здесь происходил в основном β-распад:

$$ClCH_2CH_2GeCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} Cl_4Ge + CH_2 = CH_2.$$

Таким образом, метод дегидрохлорирования, удовлетворительный для синтеза винилсиланов вследствие невысоких выходов, уже мало удобен для синтеза винилгерманов и, вероятно, не осуществим для синтеза винилстананов. Прямой синтез винилпроизводных указанных элементов еще менее приемлем, так как при действии хлористого винила на промышленный сплав меди с кремнием или на смесь германия с медью [15] винилпроизводные этих элементов образуются с ничтожными выходами. Эти наши последние наблюдения согласуются с данными Херда [2], но противоречат утверждениям Шостаковского и Кочкина [17, 18], сообщившим, что они получили в прямом синтезе винилсиланхлориды с хорошими выходами. Впрочем, анализ экспериментальных данных этих сообщений [17, 18] показывает, что выход винилси-

ланхлоридов здесь также не превышает нескольких процентов от теории. Значительно лучшие выходы винилсиланхлоридов можно получить при высокотемпературной конденсации хлористого винила с рядом гидридсиланхлоридов [19, 20]

$$CH_2 = CHCl + HSiCl_2R \xrightarrow{600^\circ C} CH_2 = CHSiCl_2R + HCl.$$

Этот метод синтеза является, без сомнения, и наиболее удобным благодаря своему чрезвычайно простому аппаратурному оформлению, безопасности и высоким выходам винилсиланхлоридов (до 80%).

Другим перспективным способом синтеза винилзамещенных силанов является метод присоединения к ацетилену разнообразных гидридсиланов. Присоединение $HSiCl_3$, $HSiRCl_2$ и других гидридсиланов к ацетилену исследовалось в условиях высокой температуры в проточной системе без катализатора [21] или с катализатором [22, 23], однако, по нашим данным, выход винилсиланхлоридов в этих условиях невелик. Несколько лучше происходит присоединение гидридсиланов к ацетилену в условиях жидкой фазы и в присутствии гетерогенных металлических катализаторов элементов VIII группы [24—30]. Использование для последней цели [31] практически гомогенного катализатора платинохлористоводородной кислоты позволило Пономаренко, Черкаеву и Петрову поднять выходы винилсиланхлоридов почти до ~100% без применения жестких условий проведения опыта, необходимых при гетерогенных катализаторах.

Следует отметить, что все упомянутые выше способы разработаны лишь для синтеза моновинилпроизводных кремния или германия. Для синтеза поливинилсиланов как Канозаши [32], так и нами [33] была использована реакция конденсации силанхлоридов с хлористым винилом под действием натрия.

$$R_nSiCl_{4-n} + (4-n)\ CH_2{=}CHCl \xrightarrow{Na} R_nSi\ (CH{=}CH_2)_{4-n}.$$

Однако, если диметилдивинилсилан при этом образуется с выходом ~10%, а тетравинилсилан с 65%-ным выходом, то диэтилдивинилсилан этим путем нам синтезировать не удалось [34].

Прекрасный метод синтеза гриньярового реагента из бромистого винила в среде тетрагидрофурана, разработанный Норман [35], побудил нас [36] исследовать возможность конденсации этого реагента с хлоралкилсиланами, -германами и -стананами. Оказалось, что при помощи реагента Нормана можно получать разнообразные дивинилдиалкил- и тривинилалкилсиланы, т. е. соединения, ранее не доступные. Из дивинилсиланов до настоящей нашей работы были известны только $(CH_3)_2Si(CH{=}CH_2)_2$ [32] и $Cl_2Si(CH{=}CH_2)_2$ [2]. Следует отметить, что первые наши попытки синтезировать $(CH_2{=}CH)_2SiCl_2$ и $(CH_2{=}CH)_3SiCl$ действием реактива Нормана на $SiCl_4$ или $CH_2{=}CHSiCl_3$ не увенчались успехом, так как при перегонке происходит обильное выделение твердого осадка и наступает полимеризация. Что касается винилпроизводных олова и германия, то они также легко получаются при действии $CH_2{=}CHMgBr$ на соответствующие алкилхлоргерманы и стананы

$$R_2MCl_2 + 2CH_2 = CHMgBr \rightarrow R_2M\,(CH = CH_2)_2$$

где M = Si, Ge и Sn.

Таким образом, синтез винилпроизводных кремния, олова и германия при помощи реактива Нормана является наиболее удобным в условиях лаборатории методом получения соединений указанных элементов с любым количеством винильных радикалов *.

* Сейфертс [37, 38] и Розенберг с сотрудниками [39] также недавно использовали реактив Нормана для синтеза винилзамещенных элементов IV группы.

Предполагая, что α- и β-галогенвинилтриметилсиланы могут в тетрагидрофуране, подобно винилгалогениду, давать гриньяровы реагенты, мы исследовали эту возможность и убедились, что $ClCH{=}CHSi(CH_3)_3$ не образует гриньярового реагента. Однако α-бромвинилтриметилсилан, так же как и α-бромвинилтриэтилсилан, образовали в тетрагидрофуране магнийорганические соединения. При взаимодействии с углекислотой одного из этих реагентов образовалась α-триметилсилилакриловая кислота:

$$(CH_3)_3SiC(=CH_2)MgBr + CO_2 \rightarrow (CH_3)_3SiC(=CH_2)-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}.$$

Ранее мы сообщали [7], что хинолин и хлористый алюминий отщепляют разные атомы хлора от $Cl_3SiCHClCH_2Cl$, образуя $Cl_3SiCCl{=}CH_2$ и $Cl_3SiCH = CHCl$ соответственно. Поэтому мы решили исследовать действие $AlCl_3$ на $Cl_3SiCHBrCH_2Br$. Полученное при этом соединение после метилирования ни по свойствам, ни по спектрам комбинационного рассеяния ничего не имело общего с α-бромвинилтриметилсиланом. Это соединение легко образовало в тетрагидрофуране гриньяров реагент, который при конденсации с $ClSi(CH_3)_3$ и CO_2 образовал 1,2-бис-(триметилсилил)этилен и β-триметилсилилакриловую кислоту * соответственно

$$(CH_3)_3SiCH = CHMgBr \begin{cases} \xrightarrow{ClSi(CH_3)_3} (CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3 \\ \xrightarrow[CO_2]{} (CH_3)_3SiCH{=}CHC\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix} \end{cases}$$

Таким образом, окончательно стало ясно, что мы получили β-бромвинилтриметилсилан, соединение, синтез которого каким-либо иным путем, вероятно, очень трудно будет осуществим

$$Cl_3SiCHXCH_2X \begin{cases} \xrightarrow{\text{хинолин}} Cl_3SiCX = CH_2 \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCX = CH_2 \\ \xrightarrow[AlCl_3]{} Cl_3SiCH = CHX \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH = CHX \end{cases}$$

где $X = Cl$ или Br.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триэтилвинилстанан $(C_2H_5)_3SnCH{=}CH_2$. К 11 *г* магния, помещенных в 50 *мл* тетрагидрофурана (перегнанного над натрием), добавлено 0,5 *г* бромистого пропила. После начала реакции добавлено 50 *г* бромистого винила, растворенных в 100 *мл* тетрагидрофурана. К полученному $CH_2{=}{=}CHMgBr$ приливается 92 *г* триэтилхлорстанана [16], при этом наблюдается сильное разогревание, и требуется охлаждение колбы. На следующий день тетрагидрофуран из колбы отгоняется, а содержимое ее нагревается на кипящей водяной бане в течение 2 час. Далее, в колбу было добавлено 200 *мл* эфира и содержимое ее было разложено водой. Органический слой и эфирные вытяжки из водного слоя объединены и высушены $CaCl_2$. После отгонки эфира остаток разогнан на колонке. Получено 70 *г* триэтилвинилстанана; т. кип. 174—175°; n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,2133; найдено *MR* 54,87; вычислено *MR* 54,34; выход 79%. Найдено: C 41,36; 41,12; H 7,67; 7,73; Sn 51,27%. $C_8H_{18}Sn$. Вычислено: C 41,25; H 7,79; Sn 50,95%.

Диэтилдивинилгерман $(C_2H_5)_2Ge(CH = CH_2)_2$. Из 18 *г* Mg в 125 *мл* те-

* Определение константы диссоциации β-(триметилсилил)акриловой кислоты в 50%-ном (объемн.) этиловом спирте методом потенциометрического титрования со стеклянным электродом на приборе ЛП-5 показало величину $P_k = 5{,}75$.

трагидрофурана и 80 *г* бромистого винила в 100 *мл* тетрагидрофурана приготовлен $CH_2=CHMgBr$, к которому добавлено 69 *г* $(C_2H_5)_2GeCl_2$. На следующий день тетрагидрофуран отогнан, а остаток нагревался на кипящей водяной бане в течение 5 час. После обычной обработки на колонке получено 35 *г* дивинилдиэтилгермана; т. кип. 149,8° (745 *мм*), n_D^{20}1,4575; d_4^{20} 1,0193; выход 55%. Найдено: С 51,95; 51,84; Н 8,47; 8,48; Ge 39,28; 39,21 %. $C_8H_{16}Ge$. Вычислено: С 51,99; Н 8,72; Ge 39,28%.

Этилдивинилсилан $C_2H_5SiH(CH=CH_2)_2$. К 20,5 *г* Mg в 125 *мл* тетрагидрофурана добавлено 90 *г* бромистого винила в 100 *мл* тетрагидрофурана. К полученному $CH_2=CHMgBr$ добавлено 50 *г* $C_2H_5SiCl_2H$. На следующий день кипячение продолжалось 6 час. После обычной обработки на колонке выделено 10,5 *г* этилдивинилсилана; т. кип. 93—94,6°; n_D^{20}1,4305, d_4^{20}0,7554; найдено *MR* 38,40; вычислено *MR* 38,71; выход 22,2%. В колбе осталось 29 *г* полимера. Найдено С 64,29; 64,16; Н 10,71; 10,71: Si 24,77; 25,20%. $C_6H_{12}Si$. Вычислено С 64,20; Н 10,77; Si 25,02%.

Синтез остальных винилзамещенных силанов и станнанов проводился в аналогичных условиях. Свойства новых соединений приведены в таблице.

α, β-Дибромэтилметилдихлорсилан $CH_3Cl_2SiCHBrCH_2Br$. В течение полутора часов 58 *мл* брома прилито к 141 *г* метилвинилдихлорсилана [20], освещаемым 75 W электролампой. Бром присоединяется быстро и требуется охлаждение колбы водой. Вакуумной перегонкой получено 282 *г* α, β-дибромэтилметилдихлорсилана; т. кип. 101° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5335; d_4^{20} 1,9221; найдено *MR* 48,60; вычислено *MR* 49,53; выход 93,8%. Найдено: С 11,20; 11,17; Н 1,72; 1,77; Si 9,91; 9,79%. $C_3H_6SiCl_2Br$. Вычислено: С 11,97; Н 1,99; Si 9,30%.

α, β-Дибромэтилэтилдихлорсилан $C_2H_5Cl_2SiCHBrCH_2Br$. Получен в условиях предыдущего синтеза; т. кип. 142° (7 *мм*); 240° (739 *мм*); n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 1,8227; найдено *MR* 53,54; вычислено *MR* 54,16; выход 90%. Найдено: С 15,28; 15,37; Н 2,54; 2,48;

Таблица

Номер по пор.	Вещество	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Найдено в %			Вычислено в %		
					найд.	выч.	C	H	Si	C	H	Si
1	$(C_2H_5)_2Si(CH=CH_2)_2$	138,3 (746)	1,4435	0,7911	47,07	47,62	67,18; 67,28	11,40; 11,54	19,64; 19,44	—	—	20,00
2	$(C_6H_5)(CH_3)Si(CH=CH_2)_2$	93,5—94,5 (11)	1,5185	0,9069	58,29	58,42	75,65; 75,73	8,08; 8,11	16,34; 16,00	75,79	8,10	16,10
3	$(CH_3)(C_2H_5)Si(CH=CH_2)_2$	111 (745)	1,4295	0,7623	42,76	43,10	—	—	—	—	—	—
4	$CH_3Si(CH=CH_2)_3$	101,9 (747)	1,4405	0,7692	42,62	42,76	66,14; 66,17	9,57; 9,78	22,17; 22,51	67,66	9,73	22,60
5	$C_2H_5Si(CH=CH_2)_3$	133,6 (744,5)	1,4525	0,7930	47,09	47,27	69,48; 69,70	10,24; 10,18	20,25; 20,42	69,50	10,20	20,30
6	$(C_2H_5)_2Sn(CH=CH_2)_2$	168,5 (765)	1,4860	1,2356	53,66	54,39	—	—	—	—	—	—

Si 9,48; 9,52%. $C_4H_8SiCl_2Br_2$. Вычислено: C 15,24; H 2,54; Si 8,89%.

α-Бромвинилтрихлорсилан $CH_2=C(Br)SiCl_3$. Смесь, состоящая из 195 *г* α; β-дибромэтилтрихлорсилана [40] и 85 *г* хинолина (можно брать диэтиланилин), медлено перегнана из колбы Вюрца. Конденсат отфильтрован от увлеченной соли и перегнан на колонке. Получено 94 *г* α-бромвинилтрихлорсилана, который при стоянии медленно полимеризуется; т. кип. 145,5°(749 *мм*); n_D^{20}1,4928; d_4^{20}1,7151; найдено *MR* 41,01; вычислено *MR* 40,73; выход 65%. Литературные данные [39]: 146—148° (722 *мм*); n_D^{25}1,4920.

α-Бромвинилметилдихлорсилан $CH_2=C(Br)SiCl_2CH_3$. Смесь, состоящая из 275 *г* α, β-дибромэтилметилдихлорсилана и 200 *г* диэтиланилина, медленно перегнана из колбы. На колонке получено 115 *г* α-бромвинилметилдихлорсилана; т. кип. 143—143,5° (735 *мм*); n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,5594; найдено *MR* 40,55; вычислено *MR* 40,0; выход 52%.

α-Бромвинилэтилдихлорсилан $CH_2=C(Br)SiCl_2C_2H_5$. Смесь из 200 *г* α, β-дибромэтилдихлорсилана и 140 *г* диэтиланилина медленно перегнана из колбы до 200°. Вакуумной перегонкой конденсата выделено 60 *г*; т. кип. 113°; n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,4458; найдено *MR* 46,55; вычислено *MR* 45,89; выход 40%.

α-Бромвинилтриметилсилан $CH_2=C(Br)Si(CH_3)_3$. К CH_3MgJ, полученному в 0,7 *л* эфира из 35 *г* Mg и 210 *г* йодистого метила, добавлено 98 *г* α-бромвинилтрихлорсилана. После обычных обработок выделено 54 *г* α-бромвинилтриметилсилана; т. кип. 47—48 (41 *мм*); 124° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4580; d_4^{20} 1,1562; найдено *MR* 42,28; вычислено *MR* 42,12; выход 74%. Найдено C 33,88; 33,82; H 6,18; 6,39; Si 15,67; 15,47%. $C_5H_{11}SiBr$. Вычислено: C 33,52; H 6,18; Si 15,67%.

Спектр комбинационного рассеяния. $\Delta\nu\,см^{-1}$: 194 (2), 227 (3), 268 (2), 321(2), 454(10), 520(1ш), 622(5), 702(2), 727(2), 731 (2), 762 (1ш), 915(0), 944 (0), 1132 (1ш), 1198 (1ш), 1252 (2ш), 1327 (2ш), 1395 (4ш), 1595 (5), 2899 (10), 2960(10), 3000 (2), 6069 (4).

α-Бромвинилтриэтилсилан $(C_2H_5)_3SiCBr=CH_2$. К C_2H_5MgBr, полученному из 13 *г* магния и 60 *г* бромистого этила, добавлено 60 *г* α-бромвинилэтилдихлорсилана. После обычных обработок перегонкой в вакууме выделено 17 *г* α-бромвинилтриэтилсилана; т. кип. 92° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4770; d_4^{20} 1,1273; найдено *MR* 55,45; вычислено *MR* 55,65; выход 30%. Найдено: C 42,78; 43,06; H 7,92; 7,80; Si 13,22%. $C_8H_{17}SiBr$. Вычислено: C 43,43; H 7,74; Si 12,69%.

β-Бромвинилтрихлорсилан $BrCH=CHSiCl_3$. В колбу с дефлегматором помещено 578 *г* α, β-дибромэтилтрихлорсилана [40] и 1 *г* хлористого алюминия. Содержимое колбы подогревается и перегоняется при 50 *мм* рт. ст. в области ∼70°. Получено 461 *г* конденсата, двукратной перегонкой которого на колонке выделено 33,4 *г* неидентифицированного вещества, выкипающего при 133—134°; n_D^{20} 1,4743; d_4^{20} 1,4355. Найдено: C 12,79; 12,74; H 1,36; 1,17; Si 13,82; 13,73; BrCl 71,88; 71,83%. Далее β-бромвинилтрихлорсилана выделено 124 *г*; т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,5030; d_4^{20} 1,7207; найдено *MR* 41,30, вычислено *MR* 40,73; выход 28.7%. Найдено: C 10.78; 10,86; H 1,03; 1,04; Si 11,76; 11,65%. $C_2H_2SiBrCl_3$. Вычислено: C 9,99; H 0,84; Si 11,68%.

β-Бромвинилтриметилсилан $BrCH=CHSi(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, полученному в 1 *л* эфира из 38 *г* Mg, добавлено 124 *г* β-бромвинилтрихлорси-

лана. После десятичасового кипячения содержимое колбы разложено водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушен $CaCl_2$. После отгонки эфира перегонкой жидкого остатка под вакуумом выделено 39 *г* β-бромвинилтриметилсилана; т. кип. 55° (42 *мм*), n_D^{20} 1,4675; d_4^{20} 1,1628; найдено MR 42,32; вычислено MR 42,12; выход 42%. Найдено: Si 15,67; 15,47%; $C_5H_{11}SiBr$. Вычислено: Si 15,67%.

Спектр комбинационного рассеяния *. Δν:185(7ш), 212 (6ш), 282(4), 295(3), 506(0), 552(1), 610(10р), 665(8ш), 697(4), 713(4), 775(4), 844(1ш), 1130(0), 1162(1), 1189(0), 1260(10 оч. ш), 1320(0ш), 1344(0), 1380(0), 1410(2ш), 1564(3ш), 2836(1), 2894(10), 2954(10), 2981(2), 3009(0).

1,2-бис-(Триметилсилил)этилен $(CH_3)_3SiCH = CHSi(CH_3)_3$. К 5 *г* магния, помещенных в 150 *мл* тетрагидрофурана, постепенно добавлено 37 *г* β-бромвинилтриметилсилана. Реакция проходит с большим выделением тепла. Далее в колбу добавляется 30 *г* $(CH_3)_3SiCl$ и содержимое колбы кипятится 7 час. После разложения водой и обычных обработок на колонке выделено 18 *г* вещества, выкипающего при 138—141°. Спектр комбинационного рассеяния света этого вещества полностью совпадает со спектром 1,2-бис(триметилсилил)этилена [7].

α-(Триметилсилил)акриловая кислота $(CH_3)_3SiC(=CH_2)-C(=O)OH$. Из 5 *г* магния и 38 *г* β-бромвинилтриметилсилана в 150 *мл* тетрагидрофурана приготовлен гриньяров реагент, который вылит на 0,5 *кг* дробленой твердой CO_2. На следующий день содержимое стакана обработано водой и 10%-ной H_2SO_4. Водный слой экстрагирован эфиром. После отгонки эфира и тетрагидрофурана перегонка жидкого остатка под вакуумом дала 18 *г* фракции при 97—105° (13 *мм*), которая вскоре закристаллизовалась; выход 64%. После повторной перегонки вещество, выкипающее при 100—101°, сразу закристаллизовалось, было промыто бензолом и обладало т. пл. 50°. Кислотный эквивалент при титровании 0,1*N* NaOH соответствует теоретическому. Найдено: C 50,28; 50,20; H 8,47; 8,46; Si 19,01; 19,31%. $C_6H_{12}SiO_2$. Вычислено: C 50,00; H 8,33; 19,44%.

β-(Триметилсилил)акриловая кислота $(CH_3)_3SiCH = CHC(=O)OH$. Из 4 *г* магния и 27 *г* β-бромвинилтриметилсилана в 250 *мл* тетрагидрофурана приготовлен гриньяров реагент, который вылит на 0,5 *кг* дробленой CO_2. После обычных обработок разгонкой выделено 10 *г* β-(триметилсилил)акриловой кислоты; т. кип. 113° (13 *мм*). Кислотный эквивалент совпадает с теоретическим; выход 46%; n_D^{25} 1,4500; т. пл. 25—25,5°. Найдено: C 49,97; 50,21; H 8,56; 8,60; Si 19,01; 19,12%. $C_6H_{12}SiO_2$. Вычислено: C 50,00; H 8,33; Si 19,44%.

ВЫВОДЫ

1. α- и β-бромвинилтриметилсиланы легко образуют в тетрагидрофуране гриньяровы реагенты, которые при взаимодействии с CO_2 дают α- и β-триметилсилилакриловые кислоты.

2. При помощи реагента Нормана можно синтезировать силаны, германы и стананы с любым количеством винильных радикалов.

3. При дегидробромировании $Cl_3SiCHBrCH_2Br$ хинолин отщепляет β-атом брома, а хлористый алюминий — α-атом брома.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24.III.1958

* Спектры КРС были любезно сняты Л. А. Лейтес.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков и А. М. Итенберг, Ж. орган. химии 7, 2495 (1937).
2. D. T. Hurd, J. Amer. Chem. Soc. 67, 1813 (1945).
3. G. H. Wagner, D. L. Bailey, A. N. Pines, Industr. and Engng Chem. 45, 367 (1953).
4. А. Д. Петров, Е. А. Чернышев и М. Е. Долгая, Ж. орган. химии 25, 2469 (1955).
5. C. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
6. L. H. Sommer, D. L. Bailey, F. C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2869 (1948).
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, № 5, 550.
8. D. T. Hurd, Неорганические синтезы, т. III, ИЛ, 1952, стр. 60.
9. А. Д Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 8, № 3, 310.
10. В. Ф. Миронов и В. В. Непомнина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 7, 1231.
11. D. L. Bailey, A. N. Pines, Industr. and Engng Chem. 46, № 11, 2363 (1954).
12. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 104, 865 (1955).
13. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Докл. АН СССР 100, 93 (1956).
14. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, № 9, 1091.
15. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Долгий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1147.
16. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1950, № 8, 1400.
17. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1954, 174.
18. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1493.
19. D. R. Weyenberg, ФРГ пат. 936445, 15. 12. 1955; РЖХим. 7, 24401 (1957).
20. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и В. В. Писаренко, Докл. АН СССР 124, 102 (1959).
21. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3567 (1949).
22. S. Nitzshe, Герм. пат. 1202603, 916529, 15. 2.1949.
23. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1150.
24. C. H. Wagner, Англ. пат. 670617; Chem. Abstrs 46, 8894 (1952).
25. C. H. Wagner, Ам. пат. 2637738; Chem. Abstrs 48, 8254 (1954).
26. C. H. Wagner, Ам. пат. 2632013; Chem. Abstrs 48, 2760 (1954).
27. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Докл. АН СССР 109, 113 (1956).
28. М. Ф. Шостаковский и Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1452.
29. S. Nozakura, Bull. Chem. Soc. Japan 29, 660 (1956); РЖХим. 37692 (1957).
30. R. M. Pike, D. L. Bailey, J. Polymer Sci. 22, 55 (1956).
31. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкаев, А. Д. Петров и Н. А. Задорожный, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, № 2, 247.
32. M. Kanazashi, Bull. Chem. Soc. Japan 26, № 9, 493 (1953).
33. А. Д. Петров, В.Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 461.
34. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В.Г. Глуховцев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1535.
35. H. Normant, Bull. Soc. chim. France 5, 728 (1957).
36. А. Д. Петров и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1491.
37. D. Seyferth, F. G. Astone, J. Amer. Chem. Soc., 79, 515 (1957).
38. D. Seyferth, J. Amer. Chem. Soc. 79, 2738 (1957).
39. S. D. Rosenberg, S. J. Walburn, T. D. Stankouch, A. E. Balin, H. E. Ramsden, J. Organ. Chem. 22, 1200 (1957).
40. C. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3899 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

И. Н. НАЗАРОВ и Л. Д. БЕРГЕЛЬСОН

СИНТЕЗ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, РОДСТВЕННЫХ СТЕРОИДАМ

СООБЩЕНИЕ 45. СИНТЕЗ 15-КЕТО-$\Delta^{1,3,5(18),11}$-ДЕКАГИДРОХРИЗЕНА

Один из наиболее удобных способов наращивания кольца D при полном синтезе стероидов разработан Вудвардом [1]. Для построения

остальной части стероидной молекулы Вудвард использовал сложный путь, включающий более 20 стадий. Очень короткий метод построения скелета D-гомостероидов был предложен в 1950—1952 гг. Джонсоном [2].

Представляло интерес попытаться объединить наиболее удачные стадии этих двух синтезов и разработать на этой основе короткий путь синтеза тетрациклических соединений, пригодных для введения заместителей в кольцо С. В частности, было желательно заменить мало доступный декалиндион-1,5 простым соединением, которое легко можно было бы синтезировать в любых количествах. С этой целью нами были изучены конденсация фенилэтилмагнийбромида с Δ^6-окталиндионом-1,4 (I) и последующая циклизация продукта конденсации (II) по схеме, изображенной на стр. 1962

Конденсацию фенилэтилмагнийбромида с цис-Δ^6-окталиндионом (т. пл. 107,7—108°) удается осуществить с удовлетворительным выходом лишь при применении избытка магнийорганического реактива. При проведении реакции с эквивалентными количествами реагентов большая часть дикетона возвращается в виде транс-изомера с т. пл. 79—81°. Как известно, Альдеру и Штейну [3] не удалось изомеризовать цис-Δ^6-ок-

(I) (II) (III)

талиндион под влиянием метилата натрия, так как этот дикетон в присутствии щелочи быстро осмоляется. Мы осуществили изомеризацию цис-Δ^6-окталиндиона путем его адсорбции на окиси алюминия, содержащей 2% едкого кали. За 12 час. изомеризация цис-Δ^6-окталиндиона проходит нацело, при более длительном хранении на Al_2O_3 наблюдается заметное осмоление. Продукт изомеризации цис-Δ^6-окталиндиона на щелочной окиси алюминия оказался идентичным изомеру, выделенному после гриньяровской конденсации и, по всей вероятности, представляет собой транс-Δ^6-окталиндион, а не сопряженный ендион, так как дает оксим, идентичный оксиму, полученному из цис-диона (т. пл. 237—238)°. Гидрирование транс-Δ^6-окталиндиона приводит к уже известному транс-декалиндиону-1,4, синтезированному ранее Альдером и Штейном [3].

Конденсация фенилэтилмагнийбромида с цис-Δ^6-окталиндионом-1,4 или его транс-изомером приводит к одной и той же смеси двух изомерных кетоспиртов [(IIa) с т. пл. 153—153,5° и (IIб) с т. пл. 145—146°], которые удается разделить фракционированной кристаллизацией. IIa и IIб не изменяются под действием щелочной окиси алюминия и при нагревании с метилатом натрия; поэтому они, по всей видимости, отличаются друг от друга не конфигурацией конденсированных колец, а ориентацией гидроксильной группы.

При действии 80%-ной серной кислоты при 0° кетоспирт (IIa) полностью осмоляется. Циклизацию (IIa) удается, однако, осуществить при длительном нагревании (45°) с хлористым алюминием в бензольном растворе. В этих условиях также образуется много смолы, из которой при хроматографировании на окиси алюминия выделяют тетрациклический продукт циклизации (III), отличающийся большой склонностью к образованию сольватов. 2,4-Динитрофенилгидразон (III) кристаллизуется с двумя молекулами 2,4-динитрофенилгидразина. Строение (III) доказано его превращением в хризен путем восстановления его, по Кижнеру, и дегидрированием продукта восстановления над селеном. Как известно, такое дегидрирование может в случае спиросоединений сопровождаться перегруппировкой с расширением спиранового кольца. Поэтому, на основании проведенных опытов, для нашего продукта циклизации (III) нельзя полностью исключить спирановую формулу (IV)

(IV)

Однако удовлетворительный выход хризена при дегидрировании (~20%) говорит о том, что вещество (III), вероятно, является производным гидрохризена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бутадиенхинон [3]. 200 *г* хинона, 180 *г* бутадиена и 1,5 *л* сухого бензола помещают в автоклав с мешалкой и нагревают 10 час. при 55°. Гомогенный раствор концентрируют до объема 600 *мл*. К еще горячему раствору (60°) добавляют 500 *мл* петролейного эфира (т. кип. 40—50°) и 100 *мл* эфира; смесь охлаждают льдом и фильтруют. Получают 292 *г* неочищенного бутадиенхинона, который после двукратной перекристаллизации из смеси петролейного эфира с эфиром (4 : 1) плавился при 58,5—59,3° * (Альдер и Штейн [4] дают т. пл. 58°).

цис-Δ^6-Окталиндион-1,4 [3]. Раствор 38 *г* бутадиенхинона в 75 *мл* ледяной уксусной кислоты прибавляют при перемешивании к суспензии 45 *г* цинковой пыли в 75 *мл* воды с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 50° (30 мин.). Затем перемешивают еще 5—10 мин. до полного обесцвечивания смеси, добавляют 35 *мл* горячей ледяной CH_3COOH и быстро отсасывают. К фильтрату добавляют 35 *мл* воды и охлаждают его льдом, причем выпадает 32,3 *г* кристаллического продукта. При перекристаллизации последнего из смеси петролейного эфира с эфиром (5 : 1) получают 29,8 *г* цис-Δ^6-окталиндиона; т. пл. 107,7—108° в виде бесцветных пластинок, диоксим т. пл. 238—239° (из спирта).

транс-Δ^6-Окталиндион-1,4 (I). 0,75 *г* цис-Δ^6-окталиндиона-1,4 с т. пл. 107,7—108° растворяют в 65 *мл* криоскопического бензола, перегнанного над натрием, и помещают в колонку (2 × 35 *см*), наполненную смесью окиси алюминия и KOH (98 : 2). Через 12 час. продукт вымывают бензолом (400 *мл*). Бензол отгоняют до объема 3 *мл*, к еще горячему раствору добавляют 10 *мл* петролейного эфира и охлаждают его льдом. Выпадает транс-Δ^6-окталиндион-1,4 в виде бесцветных кристаллов, плавящихся после перекристаллизации из смеси петролейного эфира с эфиром (5 : 1) при 95—96°. Смешанная проба с цис-Δ^6-окталиндионом начинает плавиться при 52°. Найдено: C 73,26; 73,06; H 7,43; 7,40%. $C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено: C 73,17; H 7,31%. Оксим плавился после перекристаллизации из спирта при 237—238° с разложением. Смешанная проба с оксимом, полученным из цис-Δ^6-окталиндиона-1,4, плавилась без депрессии.

цис-Декалиндон-1,4 [3]. 0,5 *г* цис-Δ^6-окталиндиона-1,4 с т. пл. 107,7—108° в 20 *мл* спирта гидрируют с 50 *мг* 10%-ного $Pd/CaCO_3$. Через 22 мин. поглотилось 75 *мл* водорода. Бо́льшую часть спирта отгоняют, остаток растворяют в хлороформе, причем катализатор коагулирует. Катализатор отфильтровывают, растворитель отгоняют, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира (т. кип. 40—60°) и получают цис-декалиндион-1,4; выход 0,4 *г*; т. пл. 48—49,5° (Альдер и Штейн [3] указывают т. пл. 49—50°).

транс-Декалиндион-1,4. а) Из транс-Δ^6-окталиндиона-1,4. 0,5 *г* транс-Δ^6-окталиндиона-1,4 (т. пл. 79—81°) гидрируют в условиях предыдущего опыта. За 30 мин. поглощается 76 *мл* водорода (1 *М*). После обработки и перекристаллизации из петролейного эфира получают транс-Δ^7-окталиндион-1,4, выход 0,36 *г*; т. пл. 121—122°; диоксим, т. пл. 283—284° (с разложением, из спирта).

б) Из цис-декалиндиона-1,4 [3]. 0,4 *г* цис-декалиндиона-1,4 и 5 *г* уксусного ангидрида кипятят 1 час. Уксусный ангидрид отгоняют в вакууме (150—160 *мм*). При перекристаллизации остатка из петролейного эфира получают транс-декалиндион-1,4; выход 0,33 *г*; т. пл. 120,5—121,8°. Смешанная проба с транс-декалиндионом, полученным в опыте (а), плавится без депрессии.

4-Окси-4-β-фенилэтил-Δ^6-окталон-1(II). а) Из цис-Δ^6-окталиндиона-1,4. В капельной воронке объемом в 250 *мл* приготовляют

* Температуры плавления (неисправленные) определены в блоке.

фенилэтилмагнийбромид (из 7,2 *г* фенилэтилбромида и 1,01 *г* Mg в абсолютном эфире). Капельную воронку соединяют с четырехгорлой колбой, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром. В колбу помещают раствор 5,7 *г* цис-Δ^6-окталиндиона-1,4 в 60 *мл* смеси абсолютного бензола с эфиром (1 : 2). При сильном перемешивании и охлаждении льдом с солью из капельной воронки добавляют магнийорганический реактив с такой скоростью, чтобы температура внутри колбы была не выше +3°. Немедленно выпадает белый осадок. После добавления всего магнийорганического реактива смесь нагревают 8 час. при слабом кипении растворителя. После охлаждения смесь разлагают сначала водой, а затем разбавленной серной кислотой. Верхний слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром; объединенный эфирный экстракт промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой и сушат сернокислым магнием. Растворитель удаляют в вакууме, после чего отгоняют три фракции:

Фр. I, т. кип. 32—34° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4956; 0,6 *г*
Фр. II, т. кип. 94—96° (14 *мм*); n_D^{20} 1,5580; 2,1 *г*
Фр. III, т. кип. 118—120° (0,02 *мм*); т. пл. 94—96° (из смеси эфира с петролейным эфиром, 1 : 5); 2,0 *г*

Фракция (I) представляет собой этилбензол [литературные данные [5]: т. кип. 30° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4959]; фракция II состоит из непрореагировавшего фенилэтилбромида, а фракция III — в основном из транс-Δ^6-окталиндиона-1,4 (плавится без депрессии в смеси с продуктом, полученным изомеризацией цисдикетона).

Остаток (7,1 *г*) представлет собой светло-коричневую прозрачную массу, которая кристаллизуется при стоянии в течение 5 дней в холодильнике. При перекристаллизации из смеси петролейного эфира с эфиром (3 : 1) выделяют 3,70 *г* 4-окси-4-β-фенилэтил-Δ^6-окталона-1 (IIа) с т. пл. 151—153°. Для анализа вещество перекристаллизовывают еще два раза из того же растворителя; т. пл. 153—153,5° (бесцветные иглы). Найдено: С 79,66; 79,83; Н 8,21; 8,14%. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено: С 80,05; Н 8,26%.

Фракционированной кристаллизацией из маточных растворов получают еще 0,22 *г* (IIа) с т. пл. 151—153° и 0,23 *г* сырого (IIб) с т. пл. 141—143,5°. После двух перекристаллизаций из петролейного эфира выделяют чистый (IIб) с т. пл. 144,0—144,7°; бесцветные призмы. Смешанная проба с (IIа) начинает плавиться при 87°. Найдено: С 80,58; 80,33; Н 8,36; 8,22%. $C_{18}H_{22}O_2$. Вычислено: С 80,05; Н 8,26%.

б) Из транс-Δ^6-окталиндиона-1,4 (I). В аналогичном опыте из 4,3 *г* транс-Δ^6-окталиндиона-1,4 получено 2,82 *г* 4-окси-4-β-фенил-Δ^6-окталона (IIа) с т. пл. 152—153° и 0,15 *г* (IIб) с т. пл. 142,8—144,0°.

Попытки изомеризации 4-окси-4-β-фенилэтилокталонов (IIа) и (IIб). а) Над щелочной окисью алюминия. 0,4 *г* (IIа) с т. пл. 153—153,5° растворяют в 30 *мл* криоскопического бензола, перегнанного над натрием, и помещают в колонку (2 × 30 *см*), наполненную смесью окиси алюминия и КОН (98 : 2) [5]. Через 12 час. продукт вымывают бензолом, бензол отгоняют, остаток кристаллизуют из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 5). Получают 0,36 *г* (IIа) с т. пл. 153,2—153,7°. В тех же условиях из 0,2 *г* (IIб) с т. пл. 144—144,7° регенерируют 0,15 *г* (IIб) с т. пл. 144—145°.

б) Действием метилата натрия. 0,5 *г* (IIа) с т. пл. 153—153,5° растворяют в 10 *мл* метанола и добавляют к раствору метилата натрия (приготовленного из 1 *г* Na в 50 *мл* метанола). Смесь нагревают 4 часа при 50°, большую часть метанола отгоняют в небольшом вакууме, добавляют эфир и воду, подкисляют разбавленной соляной кислотой, эфирный слой отделяют, водный слой экстрагируют эфиром, объединен-

ную эфирную вытяжку промывают водой и сушат сернокислым магнием. Эфир отгоняют, остаток кристаллизуют из смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) и получают 0,34 *г* неизмененного вещества (IIа); т. пл. 153—153,7°.

Попытка циклизации 4-окси-4-β-фенилэтилокталона-1 (IIа) действием серной кислоты. Смесь 2 *г* (IIа) с т. пл. 151—153° и 20 *мл* 80%-ной серной кислоты оставляют при 0° на 24 часа. Смесь осторожно разбавляют льдом и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия, насыщенным раствором хлористого натрия и сушат сернокислым магнием. После отгонки эфира остается густая темная смола, не кристаллизующаяся из спирта, этилацетата, эфира и бензола, а также при длительном хранении; при 220° (0,01 *мм*) разлагается, не перегоняясь.

С уксуснокислым семикарбазидом дает небольшое количество бурых кристаллов, которые после трехкратной перекристаллизации из спирта плавились с разложением при 264—269°.

15-Кето-$\Delta^{1,3,5(18),11}$-декагидрохризен (III). Раствор 7,1 *г* неочищенного 4-окси-4-β-фенилэтилокталона (т. пл. 151—153°) в 250 *мл* криоскопического бензола помещают в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и пробиркой, содержащей 10,5 *г* $AlCl_3$ (присоединена через каучук). При охлаждении льдом и перемешивании прибавляют мелкими порциями $AlCl_3$ с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 7°. Перемешивание продолжают 4 часа при комнатной температуре и 40 час. при кипении бензола (с перерывами на ночь). Почерневшую смесь выливают в смесь льда и 120 *мл* концентрированной HCl и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают насыщенными растворами $NaHCO_3$ и NaCl и сушат сернокислым магнием. Растворитель отгоняют, и при перегонке остатка в вакууме получают 4,6 *г* светло-желтого густого масла; т. кип. 185—194° (0,3 *мм*). Полученное масло растворяют в 75 *мл* смеси петролейного эфира с бензолом (3 : 1) и хроматографируют на Al_2O_3 (1,5 × 80 *см*). Петролейным эфиром (250 *мл*) вымывают бесцветное масло (0,3 *г*), смесью петролейного эфира с бензолом (4 : 1, 200 *мл*) — темное масло (0,1 *г*). При вымывании смесями петролейного эфира с бензолом (3 : 1, 200 *мл* и 1 : 1, 250 *мл*) получают маслообразное вещество (3 *г*), которое кристаллизуют из эфира. После четырех перекристаллизаций выделяют чистый 15-кето-$\Delta^{1,3,5(18),11}$-декагидрохризен (III); выход 2,7 *г* [39%, считая на оксикетон (II), или 27%, считая на дикетон (I)]; т. пл. 141—142°. Найдено: С 85,86; 85,44; Н 10,02; 9,96%. $C_{18}H_{20}O$. Вычислено: С 85,63; Н 10,07%. 2,4-Динитрофенилгидразон (III) кристаллизуется из спирта с двумя молекулами 2,4-динитрофенилгидразина; т. пл. 264—266° (с разложением). Найдено: N 23,17; 22,86%. $C_{36}H_{36}O_{12}N_{12}$. Вычислено N 22,96%.

Дегидрирование 15-кето-$\Delta^{1,3,5(18),11}$-декагидрохризена (III). Смесь 1,2 *г* неочищенного кетодекагидрохризена; т. пл. 137—138°; 7 *мл* этиленгликоля и 1 *мл* гидразингидрата нагревают 15 мин., добавляют 1,0 *г* натрия в 25 *мл* этиленгликоля, нагревают 10 час. при 200° и 3 часа при 220°. После охлаждения добавляют 70 *мл* воды, экстрагируют смесь эфиром; экстракт промывают 10%-ной соляной кислотой и водой, сушат сернокислым магнием и растворитель отгоняют. При перегонке остатка в вакууме получают 0,6 *г* вещества с т. кип. 142—146° (0,1 *мм*). К этому продукту добавляют 1,3 *г* селена и нагревают смесь на металлической бане. Выделение газов начинается при 280°. Через 5 час. температуру повышают до 320° и нагревают смесь при этой температуре 20 час. После охлаждения смесь экстрагируют хлороформом. Раствор фильтруют через активированный уголь под давлением. После отгонки растворителя и перекристаллизации из бензола получают хризен, т. пл. 248—249,8°; выход 0,12 *г*; не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом (т. пл. 250—252°); тринитробензоат; т. п. 184,5—186° (из спирта).

ВЫВОДЫ

1. Изучена изомеризация цис-Δ^6-окталиндиона-1,4 в транс-изомер под влиянием щелочных агентов.

2. Описан синтез 15-кето-$\Delta^{1,3,5(18),11}$-декагидрохризена из β-фенилэтилхлорида и Δ^6-окталиндиона-1,4.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. B. Woodward, F. Sondheimer, D. Taub, K. Heusler, W. M. Mc Lamore, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4223 (1953).
2. W. S. Johnson, O. K. Banerjee, W. P. Schneider, C. D. Gutsche, W. E. Shelberg, L. J. Chinn, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2832 (1952).
3. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 501, 247 (1933).
4. K. Alder, G. Stein, Ber. 62, 2361 (1929).
5. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, III, New York, 1946, стр. 60.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

И. Н. НАЗАРОВ, Г. В. АЛЕКСАНДРОВА и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 47. СИНТЕЗ 3-(*p*-МЕТОКСИФЕНИЛ)ЦИКЛОГЕКСАНОНА-1

В течение ряда лет в нашей лаборатории проводились синтетические работы в области стероидных соединений и родственных им веществ. Во многих осуществленных синтезах в качестве исходного продукта успешно применялся циклогександион-1,3 или дигидрорезорцин [1], исследование которого приобретало все более широкий характер и стало охватывать некоторые теоретические вопросы. Доступность и многообразие превращений дигидрорезорцина побудили нас начать систематическое изучение химии этого интересного β-дикетона как в теоретическом плане, так и в плане использования его в синтезе физиологически активных соединений. В настоящем сообщении описывается получение на основе дигидрорезорцина 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанона-1 (II), который представляет интерес для синтеза стероидных аналогов и аналогов дойзинолевой кислоты. Все описанные в литературе [1—3] методы синтеза этого кетона или родственного ему 3-(*p*-метоксифенил)-2-циклогексенона-1(III) сложны и неудобны. Нами осуществлен синтез 3-(*p*-метоксифенил)циклогексенона-1 (II) в 3 стадии:

Метиловый эфир энола дигидрорезорцина (IV), полученный нами по описанной ранее методике [4], вводили в реакцию Гриньяра с *p*-метоксифенилмагнийбромидом, выделяя при этом непредельный кетон (III), восстанавливаемый затем в нужный кетон (II) литием в жидком аммиаке [5]. Оптимальный выход в реакции Гриньяра получался в том случае, когда брали двукратный избыток *p*-метоксифенилмагнийбромида; при употреблении эквивалентного количества реактива Гриньяра выход падал вдвое. Вместо метилового эфира (IV) можно применять ацетат энола

дигидрорезорцина [6], однако выход непредельного кетона (III) при этом несколько снижается.

Восстановление кетона (III) литием в жидком аммиаке нам удалось осуществить с выходом 60%, причем было замечено, что от соотношения количеств эфира и диоксана, употребляемых в качестве растворителя, направление реакции несколько меняется. Так, при употреблении смеси эфира и диоксана (2 : 1), кроме нужного нам кетона (II), получается заметное количество побочного высокоплавкого соединения, содержащего литий. Количество побочного продукта падает до минимума, когда берется эквивалентная смесь растворителей.

При попытке прогидрировать непредельный кетон (III) в присутствии палладия на углекислом кальции мы столкнулись с фактом неизбирательного гидрирования, при этом затрагивалась кетогруппа, и в результате был выделен не кетон (II), а 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанол-1 (V), не давший депрессии при плавлении смешанной пробы с образцом спирта, полученным гидрированием непредельного кетона (III) с PtO_2 в спирте [3]. Нами была предпринята попытка прогидрировать предельный кетон (II) с палладием на углекислом кальции в спирт (V), однако исходный кетон (II) вернулся из реакции неизмененным. Тот факт, что в этом случае кетогруппа не затрагивается, показывает, что гидрирование непредельного кетона (III), по всей вероятности, протекает через первоначальное присоединение водорода к карбонильной группе. Высокий выход спирта (V) при поглощении только одного моля водорода объясняется, по-видимому, параллельно идущим процессом диспропорционирования. При окислении спирта (V) хромовым ангидридом в уксусной кислоте получен кетон (II).

Нам удалось также провести восстановление литием в жидком аммиаке семикарбазона, полученного из кетона (III), выделив при этом с выходом 40% семикарбазон, не давший депрессии с образцом, полученным из предельного кетона (II). При взаимодействии непредельного кетона (III) с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты в присутствии натрия получено его оксалильное производное (VI) с выходом 75%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Получение ацетата энола дигидрорезорцина. Смесь 56 *г* дигидрорезорцина (I) и 112 *г* уксусного ангидрида кипятили в течение 30 мин. Избыток уксусного ангидрида и образовавшуюся уксусную кислоту отогнали, а остаток перегнали в вакууме. Получено 59,3 *г* (80%) ацетата энола дигидрорезорцина с т. кип. 112—114° (4 *мм*) [6].

Взаимодействие ацетата энола дигидрорезорцина с *p*-метоксифенилмагнийбромидом. К реактиву Гриньяра, полученному из 1,7 *г* магния и 13 *г* *p*-броманизола в 35 *мл* сухого эфира, прибавили при 0° раствор 4,6 *г* энола в эфире. Сразу выпал желтый осадок магниевого комплекса. Смесь перемешивали в течение 1,5 час. при 20° и оставили при этой температуре на ночь. Затем добавили 20 *г* льда и разложили комплекс 50 *мл* 5%-ной соляной кислоты. После 50-минутного нагревания при 34° смесь охладили до 20°, отделили эфирный слой, а водный слой трижды экстрагировали эфиром. Объединенный эфирный раствор высушили сернокислым магнием и после удаления эфира перегнали в вакууме. Получено 4,8 *г* очень вязкого масла с т. кип. 175—190° (2 *мм*), которое через некоторое время закристаллизовалось. После перекристаллизации из метанола получено 1,7 *г* (30%) 3-(*p*-метоксифенил)-2-циклогексенона-1 (III) с т. пл. 81—83°. После повторной кристаллизации выделено 1,25 *г* (22%) кетона (III) с т. пл. 84—85°. Литературные данные [3]: т. пл. 84—85°. При проведении этой реакции с эквивалентным количеством *p*-броманизола выход кетона (III) снизился до 15%.

* При участии Л. Ф. Кудрявцевой.

Взаимодействие метилового эфира энола дигидрорезорцина (IV) с *p*-метоксифенилмагнийбромидом. В условиях, описанных в предыдущем опыте, из 4,1 *г* магния, 31,5 *г* *p*-броманизола и 11 *г* эфира энола (IV) (т. кип. 123—124° при 19 *мм*; n_D^{21}1,5135) [4] получено 8,5 *г* вязкого масла с т. кип. 175—180° (2 *мм*), которое вскоре закристаллизовалось. Кристаллы, после тщательного отжатия на пористом фильтре, промыты метанолом, охлажденным сухим льдом, и перекристаллизованы из смеси бензола и изооктана (1 : 1), при этом выделено 4 *г* непредельного кетона (III) с т. пл. 84—85° [3] и 0,5 *г* кристаллов с т. пл. 176—177°, далее не исследовавшихся. Семикарбазон кетона (III) имеет т. пл. 216—217°. Литературные данные [3]: т. пл. 216—218°; 2.4-динитрофенилгидразон, полученный в виде темно-красных кристаллов, плавится при 220—221°. Найдено: С 59, 21; 59,42; Н 4,74; 4,85; N 14,70; 14.88%. $C_{19}H_{18}O_5N_4$. Вычислено: С 59,69; Н 4,74; N 14,66%. Из 4 *г* маточного раствора получено 1,5 *г* семикарбазона кетона (III) с т. пл. 210—215°. Таким образом, выход чистого кетона (III) составляет 30%.

Гидрирование 3-(*p*-метоксифенил)-2-циклогексенона-1 (III). Раствор 2 *г* непредельного кетона (III) (т. пл. 84—85°) в 75 *мл* спирта гидрировали с Pd на $CaCO_3$ при 22° (748,5 *мм*) до поглощения одного моля водорода (250 *мл*). После удаления растворителя остаток закристаллизовался. После перекристаллизации из 50 *мл* изооктана получено 1,3 *г* (65%) кристаллов с т. пл. 76,5—77,5°, не давших депрессии с 3-(*p*-метоксифенил)-циклогексанолом-1 (V), выделенным при гидрировании непредельного кетона (III) в спирте с PtO_2. После повторной перекристаллизации спирт (V) плавится при 84—85°. Литературные данные [3]: т. пл. 84—85°.

Окисление 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанола-1 (V). К раствору 1,4 *г* хромового ангидрида в 70 *мл* уксусной кислоты добавили 3 *г* спирта (V) (т. пл. 76,5—77,5°) и оставили на 48 час. при 20°. После удаления уксусной кислоты к остатку добавили 50 *мл* воды, и раствор трижды экстрагировали эфиром. Получено 2,4 *г* 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанона-1 в виде масла, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавится при 172—173° (из этилацетата).

Восстановление 3-(*p*-метоксифенил)-2-циклогексенона-1 (III) литием в жидком аммиаке. В 500 *мл* жидкого аммиака растворили 1 *г* лития и затем прилили раствор 5 *г* непредельного кетона (III) (т. пл. 84—85°) в смеси 70 *мл* сухого эфира и 70 *мл* безводного диоксана. После десятиминутного перемешивания избыток лития разложили добавлением сухого хлористого аммония до обесцвечивания реакционной смеси. Содержимое колбы выделили в 500 *мл* воды и раствор экстрагировали эфиром. После удаления растворителя продукт перегнан в вакууме. Получено 3 *г* (60%) 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанона-1 (II) с т. кип. 146—148° (1 *мм*); n_D^{19}1,5450. Литературные данные [1]: т. кип. 153—154° (4 *мм*). Семикарбазон его плавится при 194—195°. Литературные данные [1]: т. пл. 193—195°. Из 300 *мг* кетона (II) получено 500 *мг* 2,4-динитрофенилгидразона с т. пл. 175—176°, не давшего депрессии с образцом, полученным при окислении спирта (V) хромовым ангидридом. Найдено: С 59,14; 59,32; Н 5,13; 5,20; N 14,23; 14,25%. $C_{19}H_{20}O_5N_4$. Вычислено: С 59,37; Н 5,24; N 14,58%.

При проведении опыта с теми же количествами реагентов, но в смеси 100 *мл* эфира и 50 *мл* диоксана, кроме 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанона-1 (II), выделено 0,5 *г* сероватого порошка с т. пл. > 260°, не растворимого ни в органических растворителях, ни в щелочах, ни в минеральных кислотах.

Восстановление семикарбазона кетона (III) литием в жидком аммиаке. В 400 *мл* жидкого аммиака растворили 0,5 *г* лития, затем добавили суспензию 2,7 *г* семикарбазона непредельного кетона (III) (т. пл. 216—217°) в 20 *мл* безводного диоксана. После обычной обработки выпало 0,5 *г* кри-

сталлов с т. пл. 193—194°. Водный слой экстрагировали хлороформом. После удаления хлороформа выделено 1,5 *г* масла, из которого при разбавлении эфиром получено еще 0,5 *г* кристаллов с т. пл. 190—192°, после многократного промывания горячим метанолом. Смешанная проба кристаллов с т. пл. 193—194° с семикарбазоном предельного кетона (II) (т. пл. 194—195°) расплавилась при 193—195°; выход 40%.

Оксалилирование 3-(*p*-метоксифенил)-2-циклогексанона-1 (III). К 600 *мг* натрия в 15 *мл* бензола последовательно добавили 4,3 *г* диэтилоксалата и раствор 5 *г* непредельного кетона (III) (т. пл. 84—85°) в 20 *мл* бензола. После полного растворения натрия добавили 60 *мл* воды. Водный слой подкислили разбавленной соляной кислотой (1 : 1), при этом выделено 5,5 *г* светло-коричневых кристаллов с т. пл. 89—91°. После перекристаллизации из смеси бензола и изооктана (1 : 1) получено 5,2 *г* (72%) оксалильного производного (VI) с т. пл. 90—91°. Найдено: С 67,49; 67, 61; Н 6,34; 6,22%. $C_{17}H_{18}O_5$. Вычислено: С 67,54; Н 5,99%.

ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез 3-(*p*-метоксифенил)циклогексанона-1 (II), исходя из дигидрорезорцина, в три стадии.

Институт органической
химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Chaudhuri, J. Ind. Chem. Soc. **21**, 341 (1944); Chem. Abstrs, 3263(1945).
2. D. K. Banerjee, Science and Culture **5**, 566 (1940); Chem. Abstrs 4383 (1940).
3. F. C. Novello, M. E. Christy, J. M. Sprangue, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1330 (1953).
4. M. Bornstein, R. Pappo, J. Szmuszkovicz, Chem. Abstrs 9933 (1954).
5. A. J. Birch, H. Smith, R. E. Thornton, J. Chem. Soc. **1957, 1341.**
6. W. Theilacker, W. Schmid, Liebigs Ann. Chem. **570**, 15 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. МАМЕДАЛИЕВ и С. М. АЛИЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ И ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЛА НАД СИНТЕТИЧЕСКИМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Каталитическая переработка нефтяных дистиллатов в присутствии бензола и толуола, как было установлено нами [1—4], сопровождается образованием значительного количества низкомолекулярных алкилбензолов. В этих исследованиях было показано, что в образовании алкилароматических углеводородов, наряду с реакцией деструктивного алкилирования, заметную роль играет реакция ароматизации углеводородов исходных дистиллатов. Продукты реакций, проведенных с дистиллатами без наличия в смеси ароматического компонента, отличались низким содержанием ароматических углеводородов, и процесс сопровождался значительным образованием газа и кокса.

Сравнение результатов наблюдений дало основание полагать, что наличие ароматического компонента в исходной смеси благоприятствует процессу каталитической ароматизации заключающихся в нефтяных дистиллатах углеводородов. Для изучения этих превращений были проведены экспериментальные исследования по каталитической переработке ряда индивидуальных углеводородов в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами.

В настоящем сообщении приводятся основные результаты исследований по каталитической переработке н. гептана, 2,2,4-триметилпентана, гексадекана, н. октилена и смеси амиленов в присутствии бензола.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЛА

Имеющиеся в литературе исследования по изучению каталитического взаимодействия парафиновых углеводородов с бензолом проведены в условиях высоких температур и давлений, благоприятствующих течению всевозможных деструктивных превращений. Реакция деструктивного алкилирования бензола парафиновыми углеводородами, открытая Ипатьевым и Гроссе [5], позднее подробно изучалась рядом исследователей в присутствии хлористого алюминия [6], хлористого циркония [7], хлористого магния, фтористого бора [8], фосфорной кислоты [9—11]. В патентной литературе [12] имеется указание на возможность получения алкилароматических углеводородов путем пропускания смеси бензола и пентана при 450° над синтетическими алюмосиликатами.

Мамедалиев [1] исследовал процесс получения толуола и других алкилароматических углеводородов каталитическим пиролизом нефтяного парафина, синтинбензина и синтинкеросина в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами. Деструктивное алкилирование бензола пентаном в автоклаве в присутствии синтетического алюмосиликата изучалось Топчиевым и его сотрудниками [13]. Было показано, что

при температуре 390—455° и давлении 420—530 *атм* выход алкилароматических углеводородов на взятую эквимолекулярную смесь бензола и пентана равен 34%. Процесс сопровождается значительным газо- и коксообразованием, что, соответственно, составляет 23 и 21% на исходную смесь. Авторами [14] было изучено также и каталитическое взаимодействие бутана с бензолом в условиях высокого давления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении каталитического превращения н. гептана, 2,2,4-триметилпентана и гексадекана в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами применение умеренно повышенных давлений 10—25 *атм* благоприятствовало ароматизации парафиновых углеводородов.

Характеристика примененных в данной работе индивидуальных парафиновых углеводородов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Наименование углеводородов	Температура кипения в °С (760 *мм*)	d_4^{20}	n_D^{20}
н.Гептан	98,4	0,6837	1,3876
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	99,2	0,6920	1,3919
н.Гексадекан (цетан)	286,9	0,7750	1,4348

Опыты были проведены на лабораторной установке проточного реактора [1] при температуре 525°, давлении 15 *атм*, скорости 0,5 *л/л·час* и продолжительности цикла 30 мин. Весовое соотношение исходного парафинового углеводорода и бензола в смеси было 1 : 2. Полученные в опытах жидкие продукты реакций не содержали непредельных соединений, и бромное число их было равно нулю. С увеличением молекулярного веса исходного углеводорода наблюдалось некоторое снижение выхода жидких продуктов, которые, однако, отличались сравнительно высоким содержанием ароматических углеводородов. Деароматизированные катализаты состояли из смеси низкокипящих парафиновых углеводородов, представляющих собой продукты крекинга исходного углеводорода и изомерного превращения полученных при этом соединений. Кроме того, в продуктах реакции было обнаружено некоторое количество более высококипящих парафиновых углеводородов, которые, очевидно, образуются за счет реакции автодеструктивного алкилирования исходного углеводорода.

Данные опытов, полученные при каталитическом превращении н. гептана в присутствии бензола, азота, а также н. гептана в чистом виде, приведены в табл. 2. В опытах, проведенных с н. гептаном и при каталитической переработке последнего в присутствии азота, образования заметного количества низкомолекулярных ароматических углеводородов не наблюдается. Процесс характеризуется глубоким распадом исходного углеводорода и изомерным превращением полученных при этом более низкокипящих алифатических соединений. Выход катализата, газа и кокса при переработке н. гептана составляет 40, 42,5 и 16,5% и при переработке его в присутствии азота —37, 56 и 4%.

Полученные в описанных опытах катализаты, как показали результаты анализов, в основном состоят из непрореагировавшего н. гептана с некоторыми примесями более низкокипящих парафиновых и олефиновых углеводородов. Йодное число и сульфируемость их соответственно колеблются в пределах 2,6—10,8 и 1,6—11,1%.

Каталитическая переработка н. гептана в присутствии бензола при их весовом соотношении в смеси, равном 1 : 2, в отличие от результатов предыдущих опытов, характеризуется образованием значительных количеств низкомолекулярных алкилбензолов. Выход алкилбензолов составляет 54,7% на исходный алкан. Расход бензола при этом равен 2,5% на исходную смесь, что составляет на общее количество полученных алкилароматических углеводородов 13,7%. В присутствии бензола заметно подавляется каталитический крекинг н. гептана, в результате чего выход газообразных продуктов и кокса снижается от 42,5 и 16,5% до 12 и 4—5%. Аналогичные закономерности наблюдались также при переработке других индивидуальных парафиновых углеводородов.

Таблица 2

Каталитическое превращение н.гептана в присутствии азота и бензола
(температура 525°, давление 15 *атм*, скорость подачи н.гептана 0,2 *л/л. час*; продолжительность цикла 30 мин.)

Характеристика продукта	н. Гептан		н. Гептан + азот (соотн. 1 : 2)		н. Гептан + бензол (соотн. 1 : 2)	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Катализат						
Начало кипения в °C	32,2		85,5		37,0	
До 60	3,2	1,3778	—	—	0,20	1,4342
60—95	8,0	1,3853	1,0	1,3900	78,00	1,4819
95—122	79,6	1,3940	94,7	1,3879	7,51	1,4810
122—150	1,2	1,4100	—	—	7,70	1,4936
150—конец кипения	—	—	—	—	2,40	1,4931
Конец кипения в °C	138,0		98,6		159,2	
Общий выход	9[illegible],0		95,7		95,81	
Остаток	4,0		3,1		3,60	
Потери	3,2		1,2		0,59	
n_D^{20}	1,3926		1,3912		1,4828	
d_4^{20}			0,6877		0,8432	
Сульфируемость в объемн. %	11,1		1,6		85,0	
Йодное число	10,8		2,6		0,0	
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °C	70,6		70,0		70,0	
Групповой хим. состав в вес. %						
Парафины	89,0		99,0		12,3	
Нафтены	—		—		—	
Ароматические	6,7		—		87,7	
Непредельные	4,3		~1,0		—	
Материальный баланс в вес. %						
Катализат	40,0		37,1		92,0	
Газ	42,5		55,7		3,6	
Кокс } Потери	17,5		7,2		3,4	
Расход бензола на общее количество алкилбензолов в вес. %	—		—		13,7	

Результаты исследований по каталитическому превращению 2,2,4-триметилпентана и гексадекана, проведенных в присутствии бензола, приведены в табл. 3. При переработке смеси 2,2,4-триметилпентана с бензолом выход катализата равен 93,4%, газа 4% и кокса 2,5%. Сульфируемость катализата 88,0%, бромное число 0,0. Выход фракций: бензольной (60—95°), толуольной (108—113°) и ксилольной (136—144°) соответственно равен 79,2, 6,0 и 8,4% на катализат. Сульфируемость их 86, 84,5 и 100%. Расход бензола на общее количество полученных алкилароматических углеводородов составляет 7,4%.

Таблица 2

Каталитическое превращение 2,2,4-триметилпентана и гексадекана в присутствии бензола

(температура 525°, давление 15*атм*, скорость 0,5$час^{-1}$, продолжительность цикла 30 мин.)

Характеристика продукта	Сырье 2,2,4-триметилпентан+бензол (соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье гексадекан + +бензол (соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Фракционный состав								
Начало кипения в °С	79,8		36,0		79,8		31,0	
До 60	—	—	0,20	1,4625	—	—	1,73	1,4022
60—95	69,4	1,4923	79,00	1,4870	66,3	1,5012	77,08	1,4937
95—108	28,1	1,4055	0,20	1,4810	—	—	—	—
108—113	—	—	6,00	1,4781	—	—	3,64	1,4912
113—136	—	—	0,20	1,4885	—	—	0,10	1,4910
136—144	—	—	8,43	1,4950	—	—	8,96	1,4890
144—149	—	—	0,30	1,4966	—	—	0,10	1,4937
149—160	—	—	2,10	1,4921	—	—	0,50	1,4936
160—165	—	—	—	—	—	—	0,90	1,4936
165—175	—	—	—	—	—	—	0,80	1,4937
175—180	—	—	—	—	—	—	0,90	1,4937
180—185	—	—	—	—	—	—	0,70	1,4940
185—конец кипения	—	—	—	—	—	—	0,10	1,4941
Конец кипения в °С	99,2		160,0		80,1		200,0	
Общий выход	97,5		96,43		66,3		95,51	
Остаток	2,0		3,10		33,0		3,80	
Потери	0,5		0,47		0,7		0,69	
n_D^{20}	1,4631		1,4896		1,4780		1,4911	
n_4^{20}	0,8050		0,8551		0,8430		0,8640	
Сульфируемость в объемн. %	61,2		88,0		64,0		92,8	
Бромное число	0,0		0,0		0,0		0,0	
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °С	79,5		77,8		95,0		80,2	
Групповой хим. состав в вес. %								
Парафины	33,3		9,82		33,0		6,0	
Нафтены	0,0		0,00		0,0		0,0	
Ароматические	66,7		90,18		66,7		94,0	
Непредельные	0,0		0,0		0,0		0,0	
Фракция (60—95)								
d_4^{20}	0,8689		0,8524		0,8786		0,8673	
Сульфируемость в объемн. %	96,6		86,0		100,0		94,0	
Фракция (108—113)								
d_4^{20}	—		0,8405		—		0,8557	
Сульфируемость в объемн. %	—		84,5		—		93,2	
Фракция (136—144)								
d_4^{20}	—		0,8645		—		0,8592	
Сульфируемость в объемн. %	—		100,0		—		94,0	
Материальный баланс в вес. %								
Катализат	—		93,4		—		90,0	
Газ	—		4,0		—		5,3	
Кокс	—		2,5		—		3,9	
Потери	—		1,1		—		0,8	
Расход бензола на общее количество алкилбензолов в вес. %			7,4		—		3,2	

Полученный при каталитической переработке смеси гексадекана с бензолом продукт не содержит непредельных соединений, бромное число его равно нулю, сульфируемость — 93%. Выход толуольной и ксилольных фракций соответственно равен 3,6 и 9% на катализат. В ходе процесса заметного изменения количества бензола не наблюдается.

Таким образом, как видно из результатов изложенных здесь опытов, наличие ароматического компонента (бензола) в смеси во всех случаях подавляет реакцию каталитического распада парафина, значительно снижает выход газообразных продуктов и кокса и направляет процесс в сторону образования алкилароматических углеводородов.

Вычисленные, исходя из состава катализата и материального баланса процесса, данные о выходе толуола, ксилолов и суммы более высококипящих алкилароматических углеводородов (C_9 и выше) приведены в табл. 4.

Таблица 4

Исходный алкан	Выход алкилароматических углеводородов на исходный алкан в вес. %				Расход бензола в вес. %	
	C_7	C_8	C_9 и выше	всего	на исходную смесь	на исходный алкан
н. Гептан	15,4	19,8	19,5	54,7	2,5	7,5
2,2,4-Триметилпентан (изооктан)	14,7	23,6	18,8	57,1	1,4	4,2
н. Гексадекан (цетан)	9,3	22,9	23,5	55,7	0,6	1,8

Суммарный выход алкилбензолов колеблется в пределах 55—57% на исходный алкан. Расход бензола незначителен и составляет 0,6—2,5% на исходную смесь или 1,8—7,5% на исходный парафин. Газообразные продукты опытов состоят из смеси 50—60% метана и его гомологов, 39—49% водорода и ~2—3% непредельных углеводородов.

О механизме ароматизации 2,2,4-триметилпентана были высказаны различные предположения. По мнению Грина [15], 2,2,4-триметилпентан в присутствии молибденового катализатора сначала изомеризуется в углеводороды, допускающие непосредственную циклизацию с образованием шестичленного цикла. Превращение 2,2,4-триметилпентана на хромовом катализаторе в параксилол, как указывает Оболенцев и Усов [16], протекает также через стадии изомеризации исходного углеводорода в 2,5-диметилгексан или в 2,5-диметилгексен-2. По мнению авторов, возможно также образование алкилциклопентанов с последующей изомеризацией их в шестичленный цикл, дегидрогенизация которого приводит к получению ароматических углеводородов. Платэ и Головина [17] предполагают, что изомеризации подвергаются не сами алканы, а алкены или полугидрированные адсорбционные комплексы, т. е. первой стадией реакции является не изомеризация и не деметилирование, а дегидрирование с образованием 2,2,4-триметилпентена-2.

В наших опытах превращению 2,2,4-триметилпентана, по-видимому, предшествует автодеструктивное алкилирование с образованием более длинной углеводородной цепи, которая в условиях опыта над алюмосиликатами и в присутствии бензола сравнительно легко превращается в ароматические углеводороды. При 500° в продуктах превращения 2,2,4-триметилпентана были обнаружены алканы, кипящие в широком интервале температур (36—159°), что указывает на протекание реакции автодеструктивного алкилирования. Не исключена возможность также и предварительной циклизации 2,2,4-триметилпентана в пятичленные циклы с последующим преобразованием их в ароматические углеводо-

роды. Гексадекан в принятых нами условиях опыта, очевидно, подвергался распаду с образованием менее длинной цепи, содержащей шесть и более углеродных атомов, с последующей ароматизацией полученных углеводородов. При этом не исключена возможность также предварительной ароматизации исходного гексадекана с последующей деструкцией полученных при этом высокомолекулярных алкилбензолов. Кроме указанных реакций в ходе каталитического процесса некоторое участие принимают также деструктивное алкилирование бензола, изомеризация, гидрокрекинг и автодеструктивное алкилирование парафиновых углеводородов и продуктов их распада.

Рассматриваемый процесс в целом представляет сложный комплекс совместно и сопряженно протекающих реакций, и высказанные нами предположения о схемах превращения углеводородов требуют дальнейшего изучения.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОЛЕФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОЛА

В зависимости от условий олефиновые углеводороды над алюмосиликатами, как известно, подвергаются различным превращениям. Фрост [18] исследовал процесс превращения гексилена над активными алюмосиликатами при 260° и скорости 0,2 *л/л·час*. В продуктах реакции было установлено наличие н. гексана, 2-метилпентана и 3-метилпентана. Далее было показано [19], что превращение октилена при 250° над алюмосиликатным катализатором характеризуется протеканием реакции перераспределения водорода. Дальнейшие исследования [20] показали, что и другие олефины при сравнительно низких температурах, ~250—260°, подвергаются изомеризации и гидрированию и что основным донором водорода в этом процессе являются отлагающиеся на поверхности катализатора продукты уплотнения. Томас [21], изучая превращение н. октилена при 375° на цирконийалюмосиликатном катализаторе, в продуктах опыта установил наличие некоторого количества ароматических углеводородов. Как было показано на примере парафиновых углеводородов, наличие ароматического компонента в реакционной среде способствует их ароматизации, заметным образом подавляя крекинг этих углеводородов над алюмосиликатами.

Таблица 5

Константы	Изоамилены	н. Октилен
Пределы кипения в °C	19,5—38,0	121—123
d_4^{20}	0,6500	0,7175
n_D^{20}	1,3785	1,4137

Нами был проведен также ряд опытов по каталитической переработке н. октилена и смеси амиленов в присутствии бензола. Исходные олефины были получены дегидратацией изоамилового и вторичного октилового спиртов. Полученные углеводороды характеризовались показателями, приведенными в табл. 5.

Анализы сырья и полученных продуктов реакции приведены в табл. 6. Как видно из таблицы, фракции катализатов, выкипающие выше исходного олефина, состоят из ароматических углеводородов. Происходит полная конверсия исходного олефина. Йодное число катализата равно нулю. При переработке смеси изоамиленов с бензолом выход катализата, газа и кокса составляет 77,6; 17 и 4%. При этом необходимо отметить, что часть полученных вследствие реакции перераспределения водорода пентанов уносится газообразными продуктами реакции. Содержание ароматических углеводородов в катализате 98,8%. Выход толуола и ксилольной фракции соответственно равен 8,1 и 7,5% на катализат.

Более значительные выходы были получены при каталитической переработке смеси н. октилена с бензолом. Катализат в основном состоял из смеси бензола и алкилароматических углеводородов. Сульфируемость

Таблица 6

Каталитическое превращение изоамиленов и н. октилена в присутствии бензола
(температура 525°, давление 15 *атм*, скорость 0,5 *час*$^{-1}$, продолжительность цикла 30 мин.)

Характеристика продукта	Сырье изоамилены + + бензол (соотн. 1 : 2)		Катализат		Сырье н. октилен + + бензол (соотн. 1 : 2)		Катализат	
	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}	выход фр. в %	n_D^{20}
Фракционный состав								
Начало кипения в °С	19,5		20,0		78,5		30,0	
До 60	32,3	1,3775	1,50	1,3940	—	—	1,00	1,4181
60—95	64,1	1,5011	73,70	1,4983	66,0	1,5012	68,70	1,4955
95—108	—	—	0,15	1,4980	—	—	0,50	1,4931
108—113	—	—	8,10	1,4970	—	—	6,00	1,4911
113—136	—	—	0,18	1,4970	31,2	1,4137	6,00	1,4291
136—144	—	—	7,50	1,4962	—	—	7,30	1,4892
144—149	—	—	—	—	—	—	0,50	1,4955
149—160	—	—	3,00	1,4973	—	—	1,00	1,4959
160—165	—	—	—	—	—	—	1,00	1,4961
165—175	—	—	—	—	—	—	1,10	1,5055
175—180	—	—	—	—	—	—	0,90	1,5125
180—конец кипения	—	—	—	—	—	—	0,80	1,5030
Конец кипения в °С	80,2		162,0		123,0		189,5	
Общий выход	96,4		94,13		97,2		94,8	
Остаток	2,0		4,00		2,00		4,2	
Потери	1,6		1,87		0,8		1,0	
n_D^{20}	1,4580		1,4980		1,4710		1,4850	
d_4^{20}	0,7850		0,8644		0,8180		0,8610	
Сульфируемость в объемн. %	100,0		98,3		100,0		92,0	
Йодное число	—		0,0		—		0,0	
Анилиновая точка нафтено-парафиновой части в °С	—		—		—		73,0	
Групповой хим. состав в вес. %								
Парафины	—		1,2		—		6,5	
Нафтены								
Ароматические	66,7		98,8		66,7		93,5	
Непредельные	33,3		0,0		33,3		0,0	
Фракция (60—95°)								
d_4^{20}	0,8788		0,8766		0,8789		0,8695	
Сульфируемость в объемн. %	100,0		99,5		100,0		98,5	
Фракция (108—113° С)								
d_4^{20}	—		0,8670		—		0,8636	
Сульфируемость в объемн. %	—		100,0		—		96,8	
Фракция (113—136°)								
d_4^{20}	—		—		0,7175		0,7586	
Сульфируемость в объемн. %	—		—		100,0		30,0	
Фракция (136—144°)								
d_4^{20}	—		0,8611		—		0,8600	
Сульфируемость в объемн. %	—		~100		—		94,4	
Материальный баланс в вес. %								
Катализат	—		77,6		—		91,7	
Газ	—		17,0		—		3,0	
Кокс	—		4,0		—		4,3	
Потери	—		1,4		—		1,0	
Расход бензола на общее количество алкилбензола в вес. %	—		49,0		—		16,3	

его при практическом отсутствии непредельных соединений составляла 92%. Общее содержание парафиновых углеводородов 6—8%. Процесс характеризовался сравнительно низким выходом газообразных продуктов и кокса. Выход катализата равен 91,7 вес. %. Расход бензола на общее количество полученных алкилбензолов составлял 16,3%. Вычисленный, исходя из данных анализа катализата и материального баланса процесса, выход толуола, ксилолов и ароматических углеводородов C_9 и выше приведен в табл. 7.

Таблица 7

Наименование продуктов	Выход алкилароматических углеводородов в вес. %				
	на исходный олефин				на израсходованный бензол
	C_7	C_8	C_9 и выше	всего	
Изоамилены	18,9	17,5	22,3	58,7	205,0
н. Октилен	16,6	20,1	31,6	68,3	620,0

При переработке смеси изоамиленов с бензолом в образовании алкилбензолов, наряду с ароматизацией исходных углеводородов, важное значение приобретает реакция деструктивного алкилирования бензола. Образованию ароматических углеводородов из амиленов, очевидно, предшествует реакция автодеструктивного алкилирования их с последующей ароматизацией полученных при этом более высококипящих углеводородов.

н. Октилен в присутствии бензола подвергается глубокой ароматизации. Выход толуола, ксилолов и ароматических углеводородов C_9 и выше соответственно составляет 16,6, 20,1 и 31,6% на н. октилен. Расход бензола при этом равен 3,7% на исходную смесь или 11,1% на исходный олефин. При переработке н. октилена полученный газ содержал 50% водорода, 49% метана и его гомологов и ~1% объемных непредельных углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано каталитическое превращение н. гептана, 2,2,4-триметилпентана, гексадекана, н. октилена и смеси изоамиленов в присутствии бензола над синтетическими алюмосиликатами.

2. При температуре 500—525°, давлении 15 *атм* каталитическое превращение этих алифатических углеводородов в присутствии бензола направлено главным образом в сторону образования толуола, ксилолов и других низкомолекулярных алкилароматических углеводородов.

3. Наличие бензола в смеси способствует ароматизации исходных углеводородов. При этом в некоторой степени протекают также реакция деструктивного алкилирования бензола, изомеризация, гидрокрекинг и автодеструктивное алкилирование алифатических углеводородов и продуктов их распада.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Мамедалиев, Каталитические превращения нефтяных дистиллатов при низких давлениях. Докторская диссертация, Институт нефти АН СССР, 1954.
2. Г. М. Мамедалиев, Регистрация Гостехники № 423—50—1 и № 424—50—1.
3. А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев, А. Н. Кислинский и Г. Н Аникина, Докл. АН СССР 112, № 6, 1071 (1957).
4. С. М. Алиев, Аз. НХ 3, 33 (1957).

5. A. V. Grosse, V. N. Jpatieff, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2415 (1935).
6. A. V. Grosse, V. N. Jpatieff, G. M. Mavfty, J. Organ. Chem. 3, 137 (1938).
7. A. V. Grosse, V. N. Jpatieff, G. M. Mavity, J. Organ. Chem. 3, 448 (1938).
8. А. В. Гроссе и В. Н. Ипатьев, Ж. орган. химии 6, 1514 (1936).
9. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, Изд. АН СССР, 1936, стр. 743.
10. V. N. Jpatieff, V. Komarewsky, Pinez, J. Amer. Chem. Soc. 58, 918 (1936).
11. В. Н. Ипатьев, Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, М.—Л., 1936.
12. A. N. Sachanen, Devis, Амер. пат. 2234984, 4037 (1941).
13. И. М. Толчинский, Б. А. Кренцель и А. В. Топчиев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, № 3, 512.
14. А. В. Топчиев, И. М. Толчинский, Б. А. Кренцель и В. А. Кобелев, Химическая переработка нефтяных углеводородов. Труды Всесоюзн. совещ. по комплекснохимической переработке нефтяных газов, Изд АН СССР М., 1956, стр. 432.
15. G. Green, J. Inst. Petrol. 28, 179 (1942).
16. Р. Д. Оболенцев и Ю. Н. Усов, Ж. общ. химии 16, 931 (1946).
17. А. Ф. Платэ и О. А. Головина, Ж. общ. химии 20, 2242 (1950).
18. А. В. Фрост и А. Ф. Николаева, Ж. общ. химии 13, 733 (1943).
19. А. В. Фрост и А. А. Петров, Докл. АН СССР 65, 851 (1949).
20. А. В. Фрост и А. А. Петров, Ж. общ. химии 22, 1773 (1952).
21. C. L. Thomas, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1586 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. В. ТОПЧИЕВ, Е. С. ПОКРОВСКАЯ и Т. Г. СТЕПАНЦЕВА

СИНТЕЗ АЛКИЛИНДАНОВ

Исследование углеводородного состава керосиновых и высших фракций нефти— одна из очередных задач химии нефти — должно неизбежно базироваться на изучении свойства индивидуальных углеводородов различных рядов. Помимо обычных констант индивидуальных углеводородов, по температурам кипения, соответствующим изучаемым фракциям, большое значение для разрешения вопросов указанного исследования имеют спектры в ультрафиолетовой и инфракрасной областях. Подобные сведения в литературе еще немногочисленны. В частности, из числа углеводородов ряда индана, присутствие которых в нефтях считается вполне возможным и в некоторых случаях доказанным, детально охарактеризованы лишь метилинданы и некоторые диметилинданы [1].

Нами был произведен синтез некоторых моно- и полиалкилинданов с боковыми цепями в ароматическом ядре, для чего была использована реакция алкилирования индана олефинами в присутствии хлористого алюминия. В литературе имеются лишь немногие работы по алкилированию индана. Кётц и соавторы [2] провели алкилирование этого углеводорода этиленом, пропиленом и изопропиловым спиртом в присутствии $Al_2O_3SiO_2$ под давлением и при высокой температуре, 250—300°. При этом были получены этилиндан, изопропилиндан и высококипящие продукты конденсации индана. Путем алкилирования индана третичным хлористым бутилом с $AlCl_3$ был получен трет.бутилиндан. Эта работа была проведена не с целью изучения свойств углеводородов, а для получения его нитропроизводных, и авторы приводят только температуры кипения и застывания третичного бутилиндана [3]. Очень гладко и с хорошим выходом проходило взаимодействие индана с циклогексеном при атмосферном давлении и температуре $\sim$5°. В этих условиях были синтезированы моно-, ди- и трициклогексилинданы [4]. Моно- и дициклопентилинданы были получены таким же путем, исходя из индана и циклопентена [5].

В нашей работе для получения исходного продукта — индана — было произведено гидрирование индена над скелетным никелевым катализатором при обыкновенной температуре и начальном давлении 120 *атм*. Индан после разгонки имел константы, близкие к литературным. Как уже было упомянуто выше, взаимодействие индана с циклоолефинами в присутствии хлористого алюминия проходило гладко, с образованием только продуктов замещения в ароматическом ядре [4, 5], почему этот метод синтеза и был нами применен для получения гомологов индана с боковыми цепями алифатического ряда.

Для получения изопропильных гомологов индана было применено алкилирование индана пропиленом в присутствии безводного хлористого алюминия при охлаждении льдом до 5°. Эта реакция проходила гладко с довольно хорошими выходами и без побочных процессов. Из продуктов реакции путем многократной разгонки были выделены фракции моноизопропилиндана и диизопропилиндана. Опыт был повторен несколько раз для накопления указанных углеводородов. При алкилировании пропиленом в тех же условиях фракции, содержащей изопропилиндан, были получены диизопропилиндан и триизопропилиндан — твердое вещество с т. пл.

45—46°; было выделено также некоторое количество жидкого триизопропилиндана. При взаимодействии между инданом и бутиленом-1 в описанных условиях, при молярных соотношениях реагирующих веществ 1 : 1, были получены продукты реакции, которые состояли из бутилиндана и дибутилиндана.

Для введения в индан группы C_5H_{11} было применено алкилирование индана триметилэтиленом. Реакция взаимодействия этого углеводорода с инданом в принятых нами условиях проходила значительно менее гладко, нежели аналогичные реакции с пропиленом и бутиленом. При взаимодействии индана с амиленом, взятых в молярных соотношениях 3 : 1, в присутствии хлористого алюминия и при охлаждении были получены фракции амилиндана в количестве ~20% на взятый амилен, и высококипящие продукты реакции, не содержавшие высших продуктов алкилирования индана амиленом и, по-видимому, представлявшие собой продукты конденсации молекул индана.

Поскольку результаты этих опытов оказались не вполне удачными, был испробован другой катализатор-комплекс — фтористый бор, фосфорная кислота, примененный Топчиевым и соавторами при алкилировании различных ароматических углеводородов [6]. Предварительный опыт показал, что под действием этого катализатора при охлаждении индан остается без изменений. При конденсации индана с амиленом в присутствии указанного катализатора при молярных соотношениях индан : амилен (3 : 1) образовывался амилиндан с выходом ~40% на амилен и смолистый остаток, который не удалось исследовать.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение индана. Исходный продукт для получения индана, инден, был выделен из инденовой фракции каменноугольного дегтя на Харьковском коксохимическом заводе. После разгонки на колонке точной ректификации в 12 теоретических тарелок он имел т. кип. 181°; n_D^{20} 1,5760; d_4^{20} 0,9943; т. заст. —2°, что соответствует литературным данным: т. кип. 181,8°; n_D^{25} 1,5739; d_4^{25} 0,9949 [1].

Гидрирование индена в индан было проведено в автоклаве при начальном давлении водорода 120 *атм* и при обыкновенной температуре над скелетным никелевым катализатором [7], порциями по 0,5 *кг*. Индан был отмыт от спирта водой и после перегонки над металлическим натрием имел т. кип. 177°; n_D^{20} 1,5390; d_4^{20} 0,9640, что соответствует литературным данным [1]: т. кип. 176,7° (739,5 *мм*); n_D^{25} 1,5355; d_4^{25} 0,9604.

Алкилирование индана пропиленом. Все описанные ниже опыты по алкилированию индана, за исключением одного опыта с амиленом, производились в присутствии безводного хлористого алюминия, прибавлявшегося в количестве от 1/4 до 1/2 от веса олефина. Продукты реакции всегда представляли собой два слоя, которые разделялись и обрабатывались обычным образом. Нижний слой комплексного соединения углеводородов с хлористым алюминием предварительно разлагался льдом. Количества углеводородов, выделенных из комплекса, обычно были очень невелики (~5 *г*), и исследованию они не подвергались.

Для настоящего синтеза были взяты индан и пропилен, получаемый из изопропилового спирта путем дегидратации последнего над окисью алюминия при 320°. Пропилен пропускался в индан в среднем со скоростью 2—3 *л/час* при непрерывном перемешивании механической мешалкой и при ледяном охлаждении. Продукты реакции разгонялись сначала 2 раза при обыкновенном давлении без колонки и затем несколько раз на колонке точной ректификации в 12 теоретических тарелок *.

* Все упоминаемые ниже разгонки на колонке были проведены на той же колонке в 12 теоретических тарелок.

В нижеописанных двух опытах были получены моно- и диизопропилинданы. К 166 *г* индана было прибавлено 28 *г* пропилена (и 10 *г* $AlCl_3$) при скорости пропускания пропилена 3 *л/час*. Было получено 178 *г* продуктов реакции, из которых отогналось 107 *г* до 200°. Продукты алкилирования были разделены на фракцию [моноизопропилиндана 225—235° (45 *г*)] и вышекипящий остаток 16 *г*. Во втором опыте к 150 *г* индана было прибавлено 10 *г* $AlCl_3$ и 28 *г* пропилена. Было выделено 41 *г* фракции 225—235° (моноизопропилиндана) и 17 *г* вышекипящих фракций.

Если предположить, что фракция 225—235° состоит из изопропилиндана, а все остальное представляет собой диизопропилиндан, то пропилен вступает в реакцию на 50% от всего пропущенного пропилена. Изопропилиндана получается ~70% от всех продуктов алкилирования, а все остальное представлял собой диизопропилиндан.

Продукты алкилирования этих двух опытов были объединены и несколько раз разогнаны на колонке точной ректификации. При этом был выделен ряд фракций в пределах от 57° (2 *мм*) до 85° (2 *мм*). Фракция с т. кип. 60—61° (2 *мм*) кипела при 230—231° (753 *мм*) и имела n_D^{20}1,5245; d_4^{20} 0,9352 и не застывала при —60°; для нее было найдено: С 89,91; 89,88; Н 10,15; 10,08%, мол. вес 160 и 160. Для изопропилиндана $C_{12}H_{16}$ вычислено: С 89,93; Н 10,07%; мол. вес 160.

Фракция с т. кип. 83—85° (2 *мм*) кипела при 255—256° (754 *мм*) и имела n_D^{20}1,5180; d_4^{20} 0,9214; т. заст.— 45° в стекло; для нее было найдено: С 89,04; 89,03; Н 10,99; 11,00%; мол. вес 197 и 197. Для диизопропилиндана $C_{15}H_{22}$ вычислено: С 89,03; Н 10,97%; мол. вес. 202.

Поскольку описанными опытами было выяснено, что взаимодействие индана с пропиленом в присутствии хлористого алюминия проходит гладко и с образованием изопропилиндана и диизопропилиндана, то был поставлен ряд опытов получения этих углеводородов с целью накопления препаратов. Были поставлены также опыты алкилирования изопропилиндана пропиленом для получения высших продуктов алкилирования. Ряд опытов был поставлен при различных соотношениях индан : пропилен. Из 165 *г* индана и 37,5 *г* пропилена (1 : 0,7) было получено 145 *г* продуктов реакции и 15 *г* было выделено из комплекса. При разгонке было выделено 21 *г* фракции при 200—238° и 55 *г* фракции при 240—260°. Из 150 *г* индана и 84 *г* пропилена (1 : 1,5) было получено 190 *г* продуктов реакции и 72 *г* было выделено из комплекса. Получено 77 *г* фракции при 230—260° и 45 *г* фракции при 260—270°. Из 265 *г* индана и 49 *г* пропилена было получено 50 *г* фракции при 230—250° и 21 *г* вышекипящих продуктов.

При разгонке объединенных продуктов реакции была выделена широкая фракция изопропилиндана, кипевшая при 228—233°. Эта фракция, в количестве 93 *г*, была введена в реакцию с 37 *г* пропилена (отношение 1 : 1,5), причем было получено 115 *г* продуктов реакции; последние были разогнаны на ряд фракций в пределах от 236 до 283°. Фракция при 278—283° застыла в кристаллическую массу. Остаток от этой перегонки был перегнан в вакууме, кипел при 108—109° (2 *мм*) и также закристаллизовался. Кристаллическое вещество было выделено также при вымораживании фракций с т. кип. от 265 до 278°. После нескольких перекристаллизаций выделенных кристаллов было получено белое мелкокристаллическое вещество с т. пл. 45—46°; для него было найдено: С 88,40; 88,41; Н 11,62; 11,55%; мол. вес. 235 и 236. Для триизопропилиндана $C_{18}H_{28}$ следует: С 88,45; 11,55%; мол. вес. 244.

Из маточных растворов после кристаллизации твердого триизопропилиндана было выделено жидкое маслянистое вещество, кипевшее при перегонке над металлическим натрием 276—280° (757 *мм*) и имевшее n_D^{20}1,5220; d_4^{20} 0,9202; т. заст.— 16° в стекло; для него было найдено: С 88,39; 88,43; Н 11,61; 11,59%, что соответствует триизопропилиндану.

Это вещество должно представлять собой жидкий изомер вышеописанного твердого триизопропилиндана.

Относительно строения полученных триизопропилинданов трудно сделать какое-либо предположение, так как оба вещества содержат положения изопропильных групп, одно 4,7-, другое 5,6-, обусловливающих в углеводородах подобного типа относительно высокую температуру плавления. Возможно, что спектральные исследования могли бы решить этот вопрос.

Дальнейшие опыты конденсации были проведены с целью накопления изопропилиндана и диизопропилиндана. Смесь 114 *г* индана и 45 *г* широкой фракции изопропилиндана с т. кип. 230—240° была введена в реакцию с 41 *г* пропилена. Часть продуктов этой реакции в количестве 168 *г*, кипевшая при 178—260°, была снова алкилирована 46 *г* пропилена. В результате было получено 188 *г* продуктов реакции, основные фракции которых были выделены в следующих количествах: фракция 230—235°, 9 *г*, фракция 235—255°, 66 *г* и фракция 255—260°, 31 *г*.

В результате многократной фракционировки на колонке точной ректификации были выделены изопропилиндан с т. кип. 62° (2 *мм*) и диизопропилиндан с т. кип. 98—98,5° (2,5 *мм*). Свойства этих препаратов, приведенные в табл. 3, полностью совпадают со свойствами изопропилиндана и диизопропилиндана, полученных в первых опытах по синтезу указанных углеводородов.

Алкилирование индана бутиленом-1. Опыты по алкилированию индана бутиленом-1 проводились в условиях, описанных для алкилирования пропиленом. Было проведено 3 опыта при соотношениях индан : бутилен 1 : 1 с общим количеством индана 250 *г* и с 94 *г* бутилена, который пропускался в индан со скоростью ~4 *л/час*. Продукты реакции, 170 *г*, были 4 раза разогнаны в вакууме из колбы Клайзена, затем подвергнуты многократной фракционировке на колонке точной ректификации. Были выделены фракции по температуре кипения, соответствующие бутил- и дибутилинданам. Эти фракции были затем перегнаны при атмосферном давлении. Из данных табл. 1, в которой приведены результаты последней разгонки на колонке, видно, что фракции II и III представляют собой бутилинданы, а фракции VII и VIII соответствуют дибутилинданам. Поскольку в реакцию с инданом вводился бутилен-1, бутилинданы, вероятно, имеют вторичную бутильную группу.

Алкилирование индана триметилэтиленом. Третичный амиловый спирт, имевший т. кип. 101—102°, т. заст. —7,5——8°; n_D^{20}1,4050; d_4^{20} 0,8108, что близко к литературным данным [9], был в количестве 300 *г* подвергнут дегидратации над щавелевой кислотой при нагревании на водяной бане [9]. Полученный в количестве 140 *г* триметилэтилен после трех перегонок имел т. кип. 36—37° (740 *мм*); n_D^{20}1,3870, d_4^{20} 0,6625, что хорошо совпадает с литературными данными [9].

Из 300 *г* индана и 60 *г* триметилэтилена с 10 *г* хлористого алюминия было получено 89 *г* продуктов реакции, кипящих выше 200°. В другом опыте из 150 *г* индана и 30 *г* триметилэтилена с 5 *г* хлористого алюминия получено 55 *г* продукта. Реакция велась, как обычно, при ледяном охлаждении и постепенном прибавлении амилена и катализатора. В результате разгонки объединенных продуктов реакции были выделены следующие фракции в нижеуказанных количествах: 200—255°, 30 *г*, 255—260°, 20 *г*, 260—275°. 26 *г* и 275 —285°, 10 *г*. Остаток, темное масло, был перегнан в пределах 140—240° (4 *мм*). Таким образом, фракций по температуре кипения, соответствующих амилиндану, было получено ~20% на взятый амилен.

С катализатором $BF_3H_3PO_4$ был предварительно поставлен холостой опыт. 40 *г* индана с т. кип. 177—177,5° и n_D^{20} 1,5390 и 4 *г* этого катализатора были подвергнуты перемешиванию при охлаждении льдом в течение

Таблица 1

Свойства фракций бутилинданов

Номер фракции	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	Вес в г	d_4^{20}	n_D^{20}	Т. заст. в °С	Найдено			Вычислено		
						С в %	Н в %	мол. вес	С в %	Н в %	мол. вес
I	68—70 (2) 237—239 (753)	11	0,9262	1,5210	— 60 не заст.	89,58 89,65	10,43 10,46	— —	$C_{13}H_{18}$ 89,54	10,46	174
II	68—69 (2) 245 (753)	50	0,9252	1,5213	— 60 не заст.	89,52 89,59	10,42 10,51	174 173			
III	68—69 (2) 245—246 (753)	9,3	0,9242	1,5212	— 60 не заст.	89,50 89,48	10,51 10,51	170 169			
IV	70 (2) 267—273 (744)	9,4	0,9155	1,5162	— 50 стекло	88,69 88,60	11,29 11,38	— —			
V	70 (2) 278—280 (744)	6,5	0,9112	1,5155	— 50 стекло	89,07 89,12	10,95 10,98	— —			
VI	283—286 (744)	12,3	0,9072	1,5140	— 50 стекло	88,58 88,55	11,52 11,49	— —	$C_{17}H_{26}$ 88,62	11,38	230
VII	121—122 (2) 287 (744)	27	0,9068	1,5138	— 50 стекло	88,53 88,61	11,47 11,43	228 229			
VIII	287—289 (745)	13	0,9089	1,5150	— 40 стекло	88,60 88,58	11,43 12,48	228 227			

3 час. и затем ½ часа при обыкновенной температуре. При разгонке продукта, обработанного обычным образом, было получено 37 *г* индана, кипевшего при 176,5—177° (747 *мм*); n_D^{20} 1,5385.

К 225 *г* индана было прибавлено 26 *г* катализатора, а затем постепенно, при ледяном охлаждении и перемешивании, прибавлялось 45 *г* триметилэтилена. Продукты реакции были промыты водой, 5%-ным NaOH и снова водой. После первой разгонки было получено 21 *г* фракции 200—250° и 50 *г* фракции при 250—260°, что составляет выход амилиндана ~40%. Остаток выше 260° представлял собой густое темное масло, которое не удалось перегнать. В результате разгонки выделенных фракций 4 раза при атмосферном давлении и 4 раза в вакууме на колонке точной ректификации были выделены две фракции амилиндана, свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства фракций амилиндана

Углеводород	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. заст. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	С в %	Н в %	Мол. вес
Амилиндан получен с $AlCl_3$	81—82 (20) 255—257 (743)	— 45 стекло	0,9324	1,5230	89,14 89,23	10,89 10,81	187 188
Амилиндан получен с $BF_3 \cdot H_3PO_4$, фракция I	256—257 (743)	— 56 стекло	0,9355	1,5245	89,19 89,24	10,80 10,85	187
Амилиндан получен с $BF_3 \cdot H_3PO_4$, фракция II	257—258 (743)	— 55 стекло	0,9350	1,5245	89,15 89,13	10,82 10,75	186 187
Вычислено для амилиндана. $C_{14}H_{20}$. С 89,29; Н 10,71%; мол. вес 188							

Между константами амилиндана, полученного с $AlCl_3$, и фракций амилиндана, полученного с $BF_3 \cdot H_3PO_4$, наблюдается некоторая разница, впрочем, очень незначительная. Боковая цепь амила, по всей вероятности, содержит четвертичный атом углерода, поскольку присоединение триметилэтилена наиболее вероятно происходит по месту четвертичного атома. Мы полагаем, что разветвленным строением этой боковой цепи можно объяснить довольно высокие плотность и показатель преломления амилиндана. В литературе [10] имеются данные для втор.-амилиндана с боковой цепью в пятичленном цикле, для которого приведены т. кип. 247—248°; n_D^{20} 1,5062; d_4^{20} 0,9098. Эти константы имеют более низкие значения, нежели свойства нашего углеводорода, что объяснимо различным положением боковой цепи амила.

Высококипящая широкая фракция продуктов конденсации амилена с инданом в присутствии хлористого алюминия, отогнанная в пределах 140—240° (6 *мм*), была разделена перегонкой при 3 *мм* на несколько фракций, из которых узкая фракция 140—150° (главным образом 142—145°) при 3 *мм* имела n_D^{20} 1,5480; d_4^{20} 0,9770 и т. заст. 0°. Она была подвергнута разделению на силикагеле в 50—70 меш. Вытеснение производилось изоамиловым спиртом. После нескольких разделений было получено три фракции, после перегонки имевшие: фракция I, n_D^{20} 1,4940; фракция II, n_D^{20} 1,5100; фракция III (главная фракция) кипела при 148—153° (1 *мм*) и имела n_D^{20} 1,5600; d_4^{20} 0,9172 и т. заст.— 3° (в стекло). Для нее был найден состав: С 89,60; 89,65; Н 10,41; 10,45%. Приведенные данные, за исключением температуры кипения, не соответствуют диизоамилиндану $C_{19}H_{30}$, который должен иметь С 88,28; Н 11,72% и в качестве диалкилиндана с двумя алифатическими боковыми цепями C_5H_{11} имеет более низкое значение показателя преломления. Таким образом, можно считать установленным, что при алкилировании индана амиленом с хлористым алюми-

Таблица 3

Свойства алкилинданов

Углеводород	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. заст. в °С	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4$	Вязкость (в сантистоксах) 20°	50°	100°	Анилиновая точка (макс.)
Изопропилиндан $C_{12}H_{16}$	62 (2) 230 (751)	— 65 не заст.	0,9347	1,5240	164,6	2,9	1,6	0,9	Ниже — 10
Диизопропилиндан $C_{15}H_{22}$	83—85 (2) 255—256 (751)	— 44 стекло	0,9210	1,5185	—	7,6	1,3	1,3	Ниже — 10
Триизпропилиндан	108—109 (2)	+45+46	—	—	—	—	—	—	
Втор. бутилиндан $C_{13}H_{18}$	68—69 (2) 245 (753)	— 65 не заст.	0,9252	1,5213	157,5	—	—	—	Ниже — 10
Ди-втор. бутилиндан $C_{17}H_{28}$	121—122 (20) 287 (744)	— 50 стекло	0,9068	1,5138	147,4	—	—	—	+ 0,5
Амилиндан $C_{14}H_{20}$	256—257 (743)	— 55 стекло	0,9355	1,5245	151,4	6,8	2,9	1,3	Ниже — 10°

нием и $BF_3 \cdot H_3PO_4$ образования диамилиндана не происходит, либо оно идет в крайне незначительной степени, сопровождаясь побочными реакциями.

В приводимой табл. 3 сопоставлены константы полученных алкилинданов, для которых кроме обычных характеристик были определены удельная дисперсия и вязкость. Из числа приведенных углеводородов в литературе описан только изопропилиндан, представляющий собой смесь изомеров 33% 4-и 67% 5-изопропиланданов, константы которых (т. кип. 231—232°; n_D^{20} 1,5242; d_4^{20} 0,9341 [2]) почти точно совпадают со свойствами полученного нами углеводорода. Все остальные описанные гомологи индана получены нами впервые. Плотности и показатели преломления синтезированных нами углеводородов лежат в тех пределах, которые известны для алкилзамещенных инданов (d_4^{20} 0,92—0,93 и n_D^{20}1,51—1,52); анилиновые точки всех углеводородов за исключением дибутиландана лежат ниже 0°, что обычно для моноциклических ароматических углеводородов невысокого молекулярного веса. Удельная дисперсия правильно уменьшается по мере повышения числа атомов углерода в боковых цепях. Вязкости углеводородов, относящихся к керосиновому ряду, естественно низки; при таких вязкостях трудно делать какие-либо заключения об их температурной зависимости.

Изопропилиндан, диизопропиландан, бутилинданы и амилиндан полностью сульфируются одним объемом 98%-ной серной кислоты при взбалтывании в течение часа.

В работе принимала участие ст. лаборант А. П. Богомолова.

ВЫВОДЫ

1. Реакция взаимодействия индана с олефинами, а именно пропиленом и бутиленом-1, в присутствии безводного хлористого алюминия, проходит с образованием с хорошим выходом соответствующих моно- и диалкилинданов, замещенных в ароматическом ядре. Из моноизопропилиндана и пропилена в тех же условиях образуется триизопропилиндан.

2. Реакция индана с триметилэтиленом в тех же условиях проходит значительно труднее. Выход амилиндана значительно хуже. Высшие продукты алкилирования не образуются. Аналогичным образом проходит взаимодействие указанных углеводородов в присутствии катализатора $BF_3 \cdot H_3PO_4$.

3. Были получены изопропилиндан, диизопропиландан, триизопропиландан, втор. бутилиндан, дивтор. бутилиндан и амилиндан, содержащие боковые цепи в ароматическом ядре. За исключением изопропилиндана все перечисленные углеводороды получены впервые.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Entel, C. H. Ruof, H. C. Howard, Analyt. Chem. 26, № 3, 612 (1954).
2. W. M. Kutz, J. E. Nickels, J. J. McGovern, B. B. Corson, J. Amer. Chem. Soc. 70, 4026 (1948).
3. M. S. Carpenter, W. M. Easter, J. Organ. Chem. 19, 96 (1954).
4. Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцева, Докл. АН СССР, 55, № 9, 841 (1947).
5. P. Cagniant, A. Deluzarche, G. Chatelus, Compt. rend. 224, 1064 (1947).
6. А. В. Топчиев, М. В. Курашов и Я. М. Паушкин, Докл. АН СССР 93, 839 (1953).
7. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ и Е. М. Терентьева, Синтез органических препаратов, сб. II, 1952, стр. 70.
8. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, т. 1, 1939, стр. 181.
9. J. F. Norris, J. Joubert, J. Amer. Chem. Soc. 49, 885 (1927).
10. И. А. Мусаев. Диссертация, Институт нефти АН СССР, 1946.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Н. И. ШУЙКИН, Н. А. ПОЗДНЯК и Ю. П. ЕГОРОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА АЛКЕНАМИ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

СООБЩЕНИЕ 4. АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА 2-МЕТИЛБУТЕНОМ-2 И ПЕНТАНАМИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИЕЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА НЕФТИ

В предыдущих наших сообщениях было показано, что при алкилировании бензола 3-метилбутеном-1 [1] и пентеном-1 [2] вместо ожидаемых 2-метил-3-фенилбутана и 2-фенилпентана был получен 2-метил-2-фенилбутан. В указанных сообщениях и в работе по изучению каталитических превращений 3-метилбутена-1 и пентена-1 [3] было показано. что взятые амилены изомеризуются в основном в 2-метилбутен-2 и частично в 2-метилбутен-1. Отсюда образовавшийся 2-метил-2-фенилбутан мы рассматривали как продукт взаимодействия бензола с 2-метилбутеном-2.

В настоящей работе проводилось исследование реакции алкилирования бензола 2-метилбутеном-2 и пентанамиленовой фракцией термического крекинга нефти. Условия проведения опытов и методика работы идентичны описанным ранее для алкилирования бензола 3-метилбутеном-1 [1], т. е. температура 350°, давление 40 *атм* азота при молярном отношении бензола к алкену, равном 4 : 1. В проведенных нами опытах выход алкилата составлял 6,4% в расчете на бензол и 21,2% в расчете на алкен. Алкилат состоял на 85% из амилбензола и 15% высококипящих фракций. Полученный амилбензол кипел при 189—189,5° и имел n_D^{20} 1,4920 и d_4^{20} 0,8735. Спектр комбинационного рассеяния его в основном был идентичен со спектром амилбензола, полученного при алкилировании бензола 3-метилбутеном-1 [1] и пентеном-1 [2]. Следовательно, при алкилировании бензола 2-метилбутеном-2, так же как и при алкилировании его 3-метилбутеном-1 и пентеном-1, образуется 2-метил-2-фенилбутан:

$$C_6H_6 + CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}=CH-CH_3 \rightarrow C_6H_5-\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$

Снятием спектра комбинационного рассеяния фракций, выкипавших в пределах 240—250°, показано, что они представляли собой в основной массе смесь α- и β-метилнафталинов. β-Метилнафталин, по-видимому, образуется из 2-метил-1-фенилбутана по схеме, предложенной нами в предыдущей работе [2]:

$$C_6H_5-C-\underset{\underset{C}{|}}{\overset{}{\underset{C}{\underset{|}{C}}}}-C \xrightarrow{-H_2} \text{(метилтетралин)} \xrightarrow{-2H_2} \beta\text{-}C_{10}H_7-C$$

Наблюденные частоты спектра комбинационного рассеяния амилбензольной фракции подтверждают присутствие в ней 2-метил-1-фенилбутана. Последний, по-видимому, мог образоваться в результате алкилирования бензола 2-метилбутеном-1, найденным в катализате (табл. 1, фр. II). Для образования α-метилнафталина нужен 2-фенилпентан, наличие которого в катализате не было обнаружено, поэтому α-метилнафталин следует рассматривать как продукт изомеризации β-метилнафталина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты алкилирования бензола 2-метилбутеном-2 и амиленовой фракцией в контакте с хлористым цинком, нанесенным на окись алюминия (30% $ZnCl_2$), проводились по проточному методу — в условиях, которые оказались оптимальными для алкилирования бензола 3-метилбутеном-1; температура 350°; давление 40 *атм*; молярное отношение бензола к алкену 4 : 1 при объемной скорости 0,5 час$^{-1}$.

Алкилирование бензола 2-метилбутеном-2. Из смеси амиленов, полученных при дегидратации изоамилового спирта над окисью алюминия при 280°, была получена фракция с т. кип. 25—38°, из которой путем тщательной ректификации на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок был выделен 2-метилбутен-2 с т. кип. 38° (759 *мм*); n_D^{20} 1,3870; d_4^{20} 0,6618. По литературным источникам его константы следующие: т. кип. 38,53° (760 *мм*); n_D^{20} 1,3874; d_4^{20} 0,6623. Для алкилирования бензола было взято 234 *г* (3 *М*) бензола и 52,5 *г* (0,75 *М*) 2-метилбутена-2. Результаты разгонки катализата приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Алкилирование бензола 2-метилбутеном-2

Номер фракции	Температура кипения в °С при 756 *мм*	Опыт 1		Опыт 2	
		количество в *г*	n_D^{20}	количество в *г*	n_D^{20}
I	26,5— 28,0	10,0	1,3570	9,5	1,3568
II	28,0— 40,0	14,0	1,3850	14,5	1,3810
III	40,0— 79,0	2,0	1,4515	3,0	1,4000
IV	79,0— 80,5	185,0	1,5005	207,0	1,5000
V	80,5—188,0	5,1	1,4670	3,1	1,4710
VI	188,0—189,0	3,5	1,4900	2,5	1,4888
VII	189,0—189,5	16,2	1,4920	15,5	1,4920
VIII	189,5—210,0	3,5	1,4931	5,5	1,4930
IX	Выше 210	5,2		5,0	
	Итого	244,5		265,5	

Фракция I по своим свойствам и спектру комбинационного рассеяния соответствовала изопентану. При помощи спектров комбинационного рассеяния было показано, что фракция II состояла на 95% из 2-метилбутена-2 и ≈5% 2-метилбутена-1. Фракция III, судя по температуре кипения и коэффициенту рефракции, состояла из бензола и амиленов. Фракция IV представляла собой почти чистый бензол. Фракция V нами не исследовалась; она, по-видимому, как и в предыдущих работах, представляла собой амилбензолы с примесью алканов и алкенов. Спектр комбинационного рассеяния фракции с т. кип. 189—189,5° был идентичен со спектром амилбензола, полученного при алкилировании бензола 3-метилбутеном-1. Этот спектр, как было показано ранее [1], соответствовал 2-метил-2-фенилбутану с небольшой примесью 2-метил-1-фенилбутана.

При перегонке остатков, кипевших выше 210°, было выделено 3,0 *г* фракции с т. кип. 240—250° и n_D^{20} 1,5152. По спектрам было установлено,

что эта фракция представляла собой главным образом смесь α- и β-метилнафталинов.

Алкилирование бензола пентанамиленовой фракцией крекинга нефти. Исходная пентанамиленовая фракция выкипала в пределах 24—35° и содержала 35% непредельных углеводородов, определенных по методу Маргошеса. Согласно спектру комбинационного рассеяния, состав этой фракции следующий: н. пентана 44%, изопентана 25%, 2-метилбутена-2 13%, пентена -1 13%, 2-метилбутена-1 5%. Расхождение с химическим анализом составляло 4%, что лежит в пределах степени точности оптического метода. Для алкилирования было взято 234 *г* (3 *М*) бензола и 150 *г* пентанамиленовой фракции или 52,5 *г* амиленов при пересчете на непредельные, определенные по методу Маргошеса. Результаты фракционной разгонки катализата представлены в табл. 2.

Таблица 2

Алкилирование бензола пентанамиленовой фракцией крекинга нефти

Номер фракции	Температура кипения в °С при 748 *мм*	Количество		n_D^{20}
		в *г*	в % на катализат	
I	28,0	7,0	2,5	1,3540
II	28,0— 40,0	62,5	20,1	1,3690
III	40,0— 79,0	2,0	0,7	1,4600
IV	79,0— 81,0	205,0	68,0	1,5005
V	81,0—187,0	4,0	1,5	1,4740
VI	187,0—188,5	7,3	2,5	1,4910
VII	188,5—189,5	8,5	3,0	1,4920
VIII	189,5—207,0	1,7	0,7	1,5010
	Выше 207,0	3,0	1,0	

Фракция I по своим свойствам соответствовала чистому изопентану. Фракция II состояла в основной массе из 2-метилбутена-2; фракция IV — из бензола. Спектр комбинационного рассеяния амилбензольных фракций VI и VII близок к спектру этих фракций, полученных при алкилировании бензола 3-метилбутеном-1. Таким образом, при алкилировании бензола 2-метилбутеном-2, 3-метилбутеном-1 и пентеном-1 основным продуктом алкилирования является 2-метил-2-фенилбутан, следовательно реакции алкилирования бензола амиленами предшествует изомеризация последних в 2-метилбутен-2.

В табл. 3 приводятся данные для сравнения результатов алкилирования бензола различными амиленами.

Таблица 3

Влияние строения амиленов на выход алкилата

Номер по пор.	Наименование амилена	Количество бензола в *г*	Количество амилена в *г*	Молярное отношение бензола к амилену	Выход алкилата в % от теорет.	
					на бензол	на алкен
1	3-Метилбутен-1	78,0	17,5	4 : 1	18,5	74,0
2	3-Метилбутен-1	78,0	35,0	2 : 1	17,5	35,3
3	Пентен-1	234,0	52,5	4 : 1	10,5	42,3
4	Пентен-1	234,0	105,0	2 : 1	12,9	25,8
5	2-Метилбутен-2	234,0	52,5	4 : 1	6,4	25,2
6	Амиленовая фракция	234,0	52,5	4 : 1	4,6	18,5

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что выход амилбензольных фракций зависит от строения амилена, взятого в реакцию. Наибольший выход амилбензола (2-метил-2-фенилбутана) получается при алки-

лировании бензола 3-метилбутеном-1. По-видимому, 2-метилбутен-2 в момент образования из 3-метилбутена-1 является более активным, чем стабилизовавшийся 2-метилбутен-2.

ВЫВОДЫ

1. При алкилировании бензола 2-метилбутеном-2 образуется, как и следовало ожидать, 2-метил-2-фенилбутан
2. В принятых условиях 2-метилбутен-2, в отличие от своих изомеров, изомеризуется лишь в малой степени в 2-метилбутен-1 ($\approx 5\%$).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Н. А. Поздняк и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 1239.
2. Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 304
3. Н. И. Шуйкин и Н. А. Поздняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1088.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

М. А. ПОПОВ и Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИЛОВ ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И АММИАКА

Для каталитического синтеза нитрилов алифатического ряда из спиртов, альдегидов или окисей олефинов и аммиака предлагались различные катализаторы. Так, по английскому патенту [1] нитрилы можно получать из спирта или альдегида и аммиака в присутствии сернистого цинка, осажденного на пемзе. В таких условиях из гептанола-1 при 440—460° по утверждению патента получается нитрил энантовой кислоты с выходом 60%. По французскому патенту [2] для получения нитрилов спирты с аммиаком пропускают при 360—420° над катализатором, состоящим из железа или его окислов. Спиллейн и Кайзер [3] взяли патент на получение нитрилов из окисей олефинов и аммиака путем проведения этих веществ при 475—700° над гелем из окисей хрома или молибдена, нанесенных на кизельгур. Носке и Коллинг [4] для синтеза нитрилов из спиртов и аммиака предлагают катализаторы, состоящие из железа или его окислов, осажденных на пемзе, окиси алюминия или керамической массе, активированные небольшим количеством окисей щелочных металлов или меди. Согласно этому патенту, из гексанола при 400° получается до 80—88% капронитрила.

В предыдущей работе нами [5] было установлено, что бутанол с аммиаком в присутствии никеля на активной окиси алюминия легко превращается в бутиронитрил. Наиболее эффективным оказался катализатор, содержащий 3% никеля; в опытах с ним содержание бутиронитрила в катализате достигало 91,8%. В настоящей работе исследовано каталитическое цианирование аммиаком других алифатических спиртов с целью выявления оптимальных условий синтеза нитрилов и установления зависимости выходов их от числа углеводородных атомов в молекуле исходного вещества. Для исследования были взяты этанол, пропанол-1, пентанол-1, гексанол-1, гептанол-1 и нонанол-1. С каждым из этих спиртов проводились опыты при температурах 240—390° с интервалом в 30° в присутствии катализаторов, содержащих 3, 7, 5 и 15% восстановленного никеля на активной окиси алюминия. Катализаторы с более высоким содержанием никеля не применялись, так как при цианировании бутанола [5] нами было найдено, что в таких случаях происходит снижение содержания нитрила в катализате и уменьшение выхода самого катализата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические константы спиртов, взятых для проведения опытов, представлены в табл. 1. Катализаторы приготовлялись пропитыванием активной окиси алюминия раствором азотнокислого никеля, высушиванием, прокаливанием и последующим восстановлением водородом при 360°. Опыты цианирования проводились в приборе, описанном в нашем предыдущем сообщении [5]. Продукты реакции поступали в два приемника, из которых первый охлаждался льдом, а второй — льдом с солью.

Таблица 1

Свойства спиртов, взятых для исследования

Спирты	Наши препараты			По литературным данным			
	т. кип. в °С (р. в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °С	уд. вес	коэфф. рефракции	ссылка на литер.
Этанол	78(758)	0,7893	1,3610	78,1	0,78940	1,36104	[6—8]
Пропанол-1	95(744)	0,8035	1,3850	96,6—96,7	0,80355	1,38533	[9,6]
Пентанол-1	136—137(750)	0,8161	1,4100	137,5—138	0,8162	1,4101	[10]
Гексанол-1	155—157(754)	0,8155	1,4160	157,6—157,7	0,8153	1,4162	[11]
Гептанол-1	175(758)	0,8180	1,4215	175,8—176,2	0,8187	1,4224	[11]
Нонанол-1	213—214(752)	0,8277	1,4310	215	0,8279	1,43105	[12,13]

Газообразные вещества собирались в градуированный газометр с раствором поваренной соли. Во всех опытах молярное отношение аммиака к спирту составляло около двух, объемная скорость поступления спирта на контакт составляла 0,2; объем катализатора 65 *мл*, длина слоя катализатора в трубке — 45 *см*.

В полученных катализатах после просушивания их прокаленным сульфатом натрия определялось содержание нитрила гидролизом 50%-ной серной кислотой. При значительном содержании нитрила производилось выделение составных частей катализата и их характеристика. С этой целью сначала удалялись амины и аммиак обработкой соляной кислотой. Свободные амины выделялись затем действием едкой щелочи, тщательно просушивались и перегонялись. В полученных фракциях устанавливалось содержание платины в приготовленных хлороплатинах, и в некоторых случаях определялось содержание азота по Кьельдалю. Остаток катализата после удаления аминов и аммиака содержал нитрил и спирт. Методы разделения их различны и устанавливались предварительными пробами. Во всех случаях выделенный нитрил обрабатывался несколько часов фосфорным ангидридом для удаления следов спирта и влаги, затем дважды перегонялся из колбы с дефлегматором, после чего определялись его физические константы. Часть нитрила гидролизовалась в соответствующую кислоту, которая подвергалась исследованию. В газообразных продуктах определялось содержание водорода, непредельных и предельных углеводородов.

Таблица 2

Каталитическое цианирование этанола

Номер опыта	Температура в °С	Продолжительн. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в *г*		Получено сухого катализата в *г*	Содержание нитрила в катализате в %
				этанола	аммиака		
1	270	30	Ni (3%) на Al_2O_3	5,1	3,6	5,3	35,5
2	300	30	То же	5,1	3,6	5,4	48,0
3	330	30	»	5,1	3,6	5,3	52,3
4	360	30	»	5,1	3,6	4,9	55,5
5	390	30	»	5,1	3,6	3,7	71,8
6	420	30	»	5,1	3,6	—	—
7	300	30	Ni (7,5%) на Al_2O_3	5,1	3,3	4,8	40,3
8	330	30	То же	5,1	3,3	4,7	65,3
9	360	30	»	5,1	3,6	3,8	70,0
10	390	30	»	5,1	3,6	—	—
11	300	30	Ni (15%) на Al_2O_3	5,1	3,3	3,2	63,3
12	330	30	То же	5,1	3,6	3,5	65,5
13	360	30	»	5,1	3,6	2,4	68,6
14—1	330	60	Ni (7,5%) на Al_2O_3	10,2	7,2	9,3	61,2
14—3	330	60	То же	10,2	7,2	8,5	64,5
14—5	330	60	»	10,2	7,2	8,1	57,3

Цианирование этанола. В табл. 2 приведены условия цианирования этанола и указано содержание нитрила в катализатах. Как видно из приведенных данных, наиболее благоприятные результаты получены в опытах при 330° с применением катализатора, содержащего 7,5% никеля. В этих условиях был выполнен контрольный опыт 14, продолжавшийся 5 час. Катализат собирался по частям через каждый час. Анализы выполнялись для 1, 3 и 5 частей, а затем, после смещения их, определялось содержание нитрила во всем катализате. Для этого опыта 14 израсходовано 51,0 *г* этанола. При этом было получено 44,5 *г* сухого катализата, содержащего 62,3 % ацетонитрила. Для исследования его было взято 24,5 *г* катализата. После подкисления соляной кислотой нитрил и спирт были отогнаны, а остаток в колбе высушен и экстрагирован абсолютным спиртом. По удалении спирта получено 0,75 *г* твердого остатка, из которого был приготовлен хлорплатинат. При анализе его найдено 38,92% Pt. Для $2C_2H_5NH_2 \cdot H_2PtCl_6$ вычислено 39,03% Pt. К полученному дистиллату, содержащему нитрил и спирт, был добавлен хлористый кальций. Затем верхний нитрильный слой был отделен, экстрагирован 3 раза насыщенным раствором хлористого кальция, просушен поташом и перегнан. Фракция с т. кип. 78—82° была обработана фосфорным ангидридом и дважды перегнана. При этом было получено 13,4 *г* жидкости с т. кип. 79—81° (754 *мм*); она представляла собой ацетонитрил с d_4^{20} 0,7822 и n_D^{20}1,3440; для него в литературе приводится т. кип. 81,54° [14]; d_4^{20} 0,7828 и $n_D^{20,4}$1,42567 [15]. Часть нитрила была гидролизована в кислоту, которая давала темно-красную окраску с хлорным железом, а с изоамиловым спиртом — изоамилацетат.

Из раствора хлористого кальция этанол с примесью ацетонитрила был отогнан. После продолжительного кипячения с едким натром чистый спирт был отогнан, просушен и вновь перегнан. Было получено обратно 5,1 *г* этанола с т. кип. 77° при 750 *мм*. Учитывая не вошедший в реакцию спирт, выход ацетонитрила составил 62,2% от теорет. В опыте 14 за 10 мин. было собрано 1240 *мл* газа (НТД). При анализе его найдено 86,7% водорода и 13,3% углеводородов, среди которых непредельных не обнаружено.

Цианирование пропанола-1. Условия цианирования пропанола-1 и полученные результаты даны в табл. 3. На катализаторе, содержащем

Таблица 3

Каталитическое цианирование пропанола-1

Номер опыта	Температура в °C	Продолжительн. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в *г*		Получено сухого катализата	Содержание нитрила в катализате в %
				пропанола	аммиака		
1	270	30	Ni (3%) на Al_2O_3	5,2	3,2	5,6	7,7
2	300	30	То же	5,2	3,0	5,6	20,8
3	330	30	»	5,2	3,0	4,8	50,9
4	360	30	»	5,2	3,2	4,7	75,8
5	390	30	»	5,2	3,2	2,0	89,6
6	240	30	Ni (7,5%) на Al_2O_3	5,2	3,2	4,8	39,4
7	270	30	То же	5,2	3,2	4,6	61,0
8	300	30	»	5,2	3,0	4,4	71,9
9	330	30	»	5,2	3,0	4,2	79,4
10	360	30	»	5,2	3,0	2,3	85,0
11	270	30	Ni (15%) на Al_2O_3	5,2	3,0	4,5	74,9
12	300	30	То же	5,2	3,0	3,5	78,8
13	330	30	»	5,2	3,0	3,2	84,5
14	360	30	»	5,2	3,2	2,2	87,4
15—1	330	60	Ni (7,5%) на Al_2O_3	10,4	6,0	7,5	77,0
15—3	330	60	То же	10,4	6,0	8,0	75,4
15—5	330	60	»	10,4	6,0	8,4	76,3

7,5% Ni при 330°, получается до 80% катализата, который содержит ~79% пропионитрила. За время пятичасового контрольного опыта 15, проведенного в таких же условиях, было израсходовано 52,0 *г* пропанола-1 и получено 40,4 *г* сухого катализата, содержащего 75,9% нитрила. Для исследования было взято 38,0 *г* этого катализата. Анализ его производился описанным выше методом [5]. Выделено 3,0 *г* солянокислой соли амина; приготовленный из нее хлорплатинат содержал 36,42% Pt. Для $2C_3H_7NH_2 \cdot H_2PtCl_6$ вычислено 36,92% Pt. В результате разгонки сырого нитрила при 749 *мм* было получено 31,0 *г* чистого пропионитрила, который кипел в интервале 95—96° и имел d_4^{20} 0,7856 и n_D^{20} 1,3660; для него в литературе приводится т. кип. 95—95,2° (722 *мм*) [16], d^{19} 0,7862 и n_D^{19} 1,3681 [17].

Часть нитрила была гидролизована в соответствующую кислоту, которая имела т. кип. 141° (758 *мм*); d_4^{20} 0,9942; n_D^{20} 1,3870. В литературе для пропионовой кислоты приводятся следующие свойства: т. кип. 141,05° (760 *мм*) [18]; $d^{23,2}$ 0,9905; $n_D^{21,9}$ 1,3859 [16]. Из нижнего спиртового слоя было получено обратно 2,0 *г* пропанола с т. кип. 95° (748 *мм*); d_4^{20} 0,8036; n_D^{20} 1,3850.

Цианирование пентанола-1. В табл. 4 представлены данные по цианированию пентанола-1. Наиболее эффективным оказался катализатор, содержащий 7,5% никеля; в его присутствии при 270° было получено 75% катализата, в котором содержалось 92% валеронитрила. В этих условиях был проведен контрольный опыт 14, для которого израсходовано 52,0 *г* пентанола. При этом было получено 42,6 *г* катализата, содержащего 90,6% валеронитрила. Для исследования взято 26,0 *г* катализата; из него сначала было выделено 1,1 *г* н. амиламина с т. кип. 103°, при анализе которого найдено 15,92% N; для $C_5H_{11}NH_2$ вычислено 16,07% N. Приготовленный хлорплатинат содержал 33,27% Pt. Для $2C_5H_{11}NH_2 \cdot H_2PtCl_6$ вычислено 33,41 % Pt. По удалении амиламина остаток катализата был обработан фосфорным ангидридом и разогнан при 752 *мм*. В результате было выделено 18,0 *г* валеронитрила, который кипел при 140—141° и имел d_4^{20} 0,8026; n_D^{20} 1,3925; для него в литературе приводятся следующие свойства: т. кип. 140,4° (739,3 *мм*); d^0 0,8164 [19]; n_D^{18} 1,39170 [17]. Часть этого нитрила была гидролизована

Таблица 4

Каталитическое цианирование пентанола-1

Номер опыта	Температура в °C	Продолжительн. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в *г*		Получено сухого катализата в *г*	Содержание нитрила в катализате в %
				пентанола	аммиака		
1	240	30	Ni (3%) на Al_2O_3	5,2	2,0	5,0	84,3
2	270	30	То же	5,2	2,0	4,9	91,1
3	300	30	»	5,2	1,9	4,6	91,5
4	330	30	»	5,2	1,9	4,2	93,8
5	360	30	»	5,2	2,0	2,3	93,1
6	240	30	Ni (7,5%) на Al_2O_3	5,2	2,0	4,8	74,7
7	270	30	То же	5,2	2,2	4,3	92,0
8	300	30	»	5,2	2,2	4,2	93,0
9	330	30	»	5,2	2,0	3,5	99,5
10	240	30	Ni (15%) на Al_2O_3	5,2	2,0	4,8	43,5
11	270	30	То же	5,2	2,0	4,8	62,5
12	300	30	»	5,2	2,0	3,5	90,8
13	330	30	»	5,2	2,0	2,9	96,8
14—1	270	60	Ni (7,5%) на Al_2O_3	10,4	4,0	8,6	90,8
14—3	270	60	То же	10,4	4,0	9,0	90,8
14—5	270	60	»	10,4	4,0	9,0	90,0

в кислоту, которая кипела при 185—186° (754 *мм*) и имела d_4^{20} 0,9388; n_D^{20} 1,4070. Для н. валериановой кислоты в литературе приводится т. кип. 184—185° (736 *мм*) [20]; d_4^{20} 0,9387 [21]; $n_\alpha^{19,1}$ 1,40703 [22].

Цианирование гексанола-1. Сведения о результатах цианирования гексанола-1 приведены в табл. 5. В опыте, проведенном при 300° на катализаторе, содержащем 7,5% никеля на окиси алюминия, выход катали-

Таблица 5

Каталитическое цианирование гексанола-1

Номер опыта	Температура в °С	Продолжительн. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в г		Получено сухого катализата в г	Содержание нитрила в катализате в %
				гексанола	аммиака		
1	270	30	Ni (3%) на Al_2O_3	5,3	1,8	4,5	49,6
2	300	30	То же	5,3	1,7	4,1	67,4
3	330	30	»	5,3	1,8	4,3	72,8
4	360	30	»	5,3	1,7	3,6	66,2
5	390	30	»	5,3	1,7	3,4	60,1
6	240	30	Ni (7,5%) на Al_2O_3	5,3	1,8	5,2	31,7
7	270	30	То же	5,3	1,7	4,6	57,2
8	300	30	»	5,3	1,8	4,4	76,3
9	330	30	»	5,3	1,8	4,0	75,2
10	240	30	Ni (15%) на Al_2O_3	5,3	1,8	4,1	63,1
11	270	30	То же	5,3	1,8	4,0	66,5
12	300	30	»	5,3	1,8	4,0	78,5
13	330	30	»	5,3	1,8	3,3	77,3
14—1	300	60	Ni (7,5%) на Al_2O_3	10,6	3,7	8,4	72,5
14—3	300	60	То же	10,6	3,7	8,5	73,1
14—5	300	60	»	10,6	3,7	8,8	73,6

зата составлял 83%; содержание нитрила в нем достигало 76%. При этих условиях был проведен контрольный опыт 14, для которого было израсходовано 53,0 *г* гексанола-1. В результате было получено 42,9 *г* катализата, содержащего 73,7% капронитрила. Для исследования было взято 40,8 *г* этого катализата. Было выделено 0,65 *г* амина, из которого приготовлен хлороплатинат. При анализе последнего получено 31, 32% Pt. Вычислено для $2C_6H_{13}NH_2 \cdot H_2PtCl_6$ 31,85% Pt.

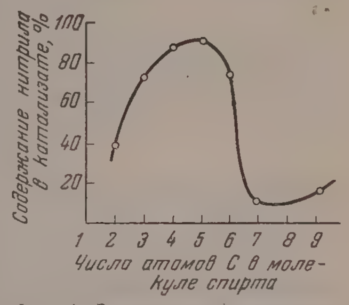
Из остатка катализата после его просушивания была выделена широкая фракция с т. кип. 140—170° в количестве 35,7 *г*; после обработки ее фосфорным ангидридом она была разогнана. При этом выделено 31,6 *г* вещества с т. кип. 158—160° (739 *мм*); d_4^{20} 0,8085 и n_D^{20} 1,4115, которое представляло собой чистый капронитрил; для него в литературе указаны т. кип. 160° [23]; d^{20} 0,8093; n_D 1,41154 [24]. Полученная путем гидролиза этого нитрила кислота имела т. кип. 204—205° (760 *мм*); d_4^{20} 0,9286; n_D^{20} 1,4165. По литературным данным [25], капроновая кислота имеет т. кип. 202—203° (770 *мм*); d_4^{20} 0,9288 и n_D^{20} 1,41635.

Цианирование гептанола-1 и нонанола-1. Опыты цианирования гептанола-1 и нонанола-1 проводились при температурах, лежащих в интервале 240—330°. Наибольший выход энантонитрила (40,6%) был получен при 330° в присутствии катализатора, содержащего 15% никеля. Контрольный опыт, выполненный с этим катализатором без его регенерации, показал, что уже через 2 часа работы содержание нитрила снижается до 13,2%, а в дальнейшем падает до 9,4%. Из-за малого количества нитрила выделение его из катализата не производилось.

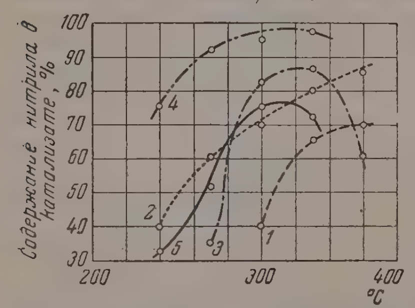
Цианирование нонанола-1 проводилось в присутствии катализатора, содержащего 7,5% никеля. Количество нитрила пеларгоновой кислоты

в катализате, полученном при 270°, не превышало 27% и постепенно уменьшалось ввиду покрытия поверхности катализатора смолистыми веществами. Выделения нитрила из катализата не производилось.

Наши опыты цианирования спиртов показывают, что содержание нитрила в катализате и выходы катализатов зависят от числа углеродных атомов в молекуле взятого спирта, от температуры и от содержания никеля в катализаторе. Зависимость содержания нитрила от числа углеродных атомов в молекуле исходного спирта выражена в виде кривой на фиг. 1. Для сравнения взяты результаты опытов цианирования спиртов, в том числе и бутанола-1 [5], проведенных при 300° в присутствии катализатора, содержавшего 7,5% никеля на окиси алюминия. Как видно из фиг. 1, с увеличением числа углеродных атомов в молекуле спирта сначала выход нитрила повышается. Максимальный выход нитрила (93%) дает пентанол-1. Дальнейшее увеличение числа углеродных атомов в молекуле спирта ведет к быстрому падению содержания нитрила в катализате. Температура оказывает значительное влияние на образование нитрила. На фиг. 2 выражена зависимость выходов нитрила от температуры для спиртов от этанола до гексанола-1 включительно, цианирование которых производилось в присутствии катализатора, содержащего 7,5% никеля. При цианировании пентанола-1 при 330° содержание нитрила в катализате достигало почти 100%. По-видимому, для каждого спирта существует оптимальная температура цианирования, при которой количество катализата и содержание нитрила в нем достигают максимума. Для этанола, пропанола-1 и гептанола-1 такой температурой будет 330°, для бутанола-1 и гексанола-1 300° и для пентанола-1 270°. Опыты показали, что для цианирования спиртов оптимальным является содержание 7,5% никеля в катализаторе. Для цианирования бутанола-1, как показано нами ранее, оказалось возможным применение катализатора с содержанием 3% никеля.



Фиг. 1. Зависимость содержания нитрила в катализате от числа атомов С в молекуле спирта



Фиг. 2. Зависимость содержания нитрила в катализате от температуры опыта:
1 — этанол; *2* — пропанол-1; *3* — бутанол-1; *4* — пентанол-1; *5* — гексанол-1

Исследование катализатов показало, что они содержат нитрил, не вступивший в реакцию спирт, небольшое количество первичного амина и воду. Газообразные продукты цианирования содержали в основном водород, количество которого составляло от 75 до 99%. Кроме того, в некоторых газообразных катализатах было найдено до 5% непредельных углеводородов и обнаружено присутствие небольшого количества предельных. Количество последних в опытах с этанолом и пропанолом достигало 13—22%, а для других спиртов не превышало 3%. Образование предельных углеводородов могло происходить путем гидрирования непредельных, а также вследствие распада вторичных и третичных аминов. Действительно, при исследовании катализатов нами не было обнаружено вторичных и третичных аминов, хотя они в условиях опытов могли образоваться. Следовательно, при цианировании алифатических спиртов

протекают реакции, которые могут быть в общем виде выражены следующей схемой:

1. Образование нитрила:

$$C_nH_{2n+1}OH + NH_3 \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}CN + H_2O + 2H_2$$

2. Образование аминов:

$$C_nH_{2n+1}OH + NH_3 \rightarrow C_nH_{2n+1}NH_2 + H_2O$$

$$C_nH_{2n+1}OH + C_nH_{2n+1}NH_2 \rightarrow (C_nH_{2n+1})_2NH + H_2O$$

$$C_nH_{2n+1}OH + (C_nH_{2n+1})_2NH \rightarrow (C_nH_{2n+1})_3N + H_2O$$

Вторичные и третичные амины, по-видимому, в принятых условиях распадаются с образованием углеводорода, нитрила и водорода:

$$(C_nH_{2n+1})_2NH \rightarrow C_nH_{2n+1} + C_{n-1}H_{2n-1}CN + H_2$$

$$(C_nH_{2n+1})_3N \rightarrow 2C_nH_{2n+2} + C_{n-1}H_{2n-1}CN$$

3. Дегидратация спирта:

$$C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_nH_{2n} + H_2O.$$

При этом часть непредельного углеводорода восстанавливается в предельный $C_nH_{2n}+H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$

ВЫВОДЫ

1. Исследовано цианирование аммиаком этанола, пропанола-1, пентанола-1, гексанола-1, гептанола-1 и нонанола-1 в присутствии катализаторов, содержащих 3, 7,5 и 15% никеля на активной окиси алюминия, при температурах 240—390°.

2. Выход нитрила зависит от числа углеродных атомов в молекуле исходного спирта. Наибольший выход нитрилов дают спирты, содержащие от 2 до 7 атомов углерода.

3. Оптимальной температурой для цианирования этанола и пропанола-1 является 330°, для гексанола-1 300° и для пентанола-1 270°.

4. Наиболее эффективным для цианирования спиртов является катализатор, содержащий 7,5% восстановленного никеля на Al_2O_3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 700184 от 25.11.1953; РЖХим, № 17, 55686П (1956).
2. Франц. пат. 1080291 от 8.12.1954; РЖХим, № 15, 48256П (1956).
3. L. I. Spillane, G. W. Kayser, Канад. пат. 510465 от 1.3.1955; РЖХим, № 24, 792231 (1956).
4. H. Noeske, H. Kolling, ФРГ пат. 932606 от 5.9.1955; РЖХим, № 24, 79222П (1956).
5. М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 713.
6. А. Е. Арбузов, Ж. Русск. хим. о-ва 59, 366 (1927).
7. Th. M. Lowry, J. Chem. Soc. 105, 91 (1914).
8. F. H. Getman, V. L. Gibbons, J. Amer. Chem. Soc. 37. 1995 (1915).
9. E. Berner, Z. phys. Chem. (A) 141, 107 (1929).
10. Н. Кижнер, Ж. Русск. хим. о-ва 45, 984 (1913).
11. I. F. Norris, F. Cortese, J. Amer. Chem. Soc. 49, 2644 (1927).
12. Ch. E. Wood, M. A. Comley, J. Chem. Soc. 125, 2645 (1924).
13. A. Behal, Bull. Soc. Chim. (4), 25, 481 (1919).
14. В. Лугинин, Compt. rend. 128, 366 (1899).
15. I. W. Bruhl, Z. phys. Chem. 16, 214 (1895).
16. Ph. A. Guye, Ed. Mallet, Arch. Sci. phys.-nat., Genèva (4), 13, 274; C. 1902, I, 1315.
17. I. H. Gladstone, J. Chem. Soc. 45, 246 (1884).
18. В. Лугинин, Ann. Chim. Phys. (7), 27, 118 (1902).
19. Ad. Lieben, A. Rossi, Liebigs. Ann. Chem. 158, 171 (1871).
20. Ad. Lieben, A. Rossi, Liebigs. Ann. Chem. 159, 60 (1871).
21. A. E. Dunstan, J. Chem. Soc. 107, 668 (1915).
22. I. F. Eijkman, Chem. Weekbl. 3. 653 (1906); C. 1907, II, 1210.
23. I. Braun, Ber. 42, 4549 (1910).
24. L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. 1905, 158; C. 1905 II, 214.
25. L. T. C. Scheij, Recueil trav. chim. 18, 183 (1899).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

С. Р. СЕРГИЕНКО, Н. Я. ЧЕРНЯК и Н. В. ЖДАНОВА

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ДИЦИКЛОГЕКСИЛЭТАНА В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Для окисления в качестве представителя парафин-циклопарафиновых углеводородов был взят 1,2-дициклогексилэтан $C_6H_{11} — CH_2 — CH_2 — — C_6H_{11}$. Ввиду полной структурной аналогии этого предельного углеводорода с ранее изучавшимся парафино-ароматическим углеводородом 1,2-дифенилэтаном (дибензилом) [1], создавалась возможность выяснить, как скажется на направлении и скорости окисления углеводорода замена обоих бензольных колец на гексаметиленовые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный углеводород, служивший объектом исследования, 1,2-дициклогексилэтан, был получен путем гидрирования бензольных колец в дибензиле. Дициклогексилэтан, применявшийся в опытах по окислению, имел следующие константы: n_D^{20} 1,4760; d_4^{20} 0,8722, что хорошо согласуется с литературными данными.

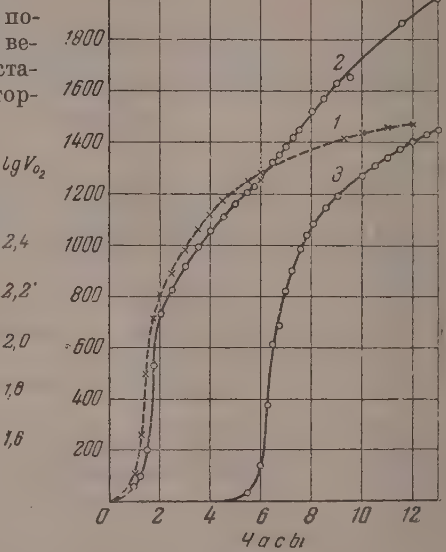
Окисление дициклогексилэтана и анализ продуктов реакции проводились по ранее описанной методике [1]. В реактор загружалось 55 *мМ*, т. е. 10,7 *г* исходного углеводорода. В продуктах реакции определялось содержание непрореагировавшего исходного дициклогексилэтана (адсорбционным разделением на силикагеле), а также определялись потенциометрическим титрованием значения чисел: перекисных, кислотных, омыления, гидроксильных. Карбонильные числа определялись методом оксимирования карбонильных соединений [2].

Окисление дициклогексилэтана проводилось при четырех температурах: 110, 120, 130 и 140°. В этом температурном интервале окисление идет интенсивно, но в отличие от окисления дибензила продукт реакции не осмоляется; окраска его приобретает лишь светло-желтый, а затем несколько более темно-желтый цвет. При окислении дициклогексилэтана образуются продукты, нерастворимые в исходном углеводороде. По окончании опыта, после выключения циркуляции кислорода, эти продукты оседают в нижней части реактора, образуя нижний, более темный слой. Для того чтобы при анализе иметь однородную массу продукта, весь продукт реакции растворялся в диоксане, и затем уже этот раствор подвергался анализу.

Была изучена кинетика поглощения кислорода при четырех температурах (фиг. 1). Поглощение кислорода носит явно выраженный автокаталитический характер: реакция, начинаясь с автоускорения, развивается по экспоненциальному закону, что подтверждается полулогарифмическими анаморфозами начальных участков кривых поглощения кислорода, хорошо укладывающимися на прямые (фиг. 1). Энергия активации начальной стадии окисления дициклогексилэтана оказалась равной 30,7 *ккал/моль*.

После достижения максимальной скорости поглощение кислорода резко замедляется и идет затем почти с постоянной скоростью в течение дли-

тельного времени. Попытка повысить скорость поглощения кислорода путем пополнения израсходованной части исходного углеводорода добавлением свежих порций углеводорода не увенчалась успехом. Скорость поглощения кислорода повышалась лишь в незначительной степени, оставаясь в 9 раз меньшей максимальной скорости поглощения с последующим замедлением реакции (фиг. 2). Этот факт свидетельствует о том, что замедление поглощения кислорода вызвано не расходованием исходного углеводорода, а главным образом появлением в продуктах реакции веществ, ингибирующих окисление. Установить продукты, вызывающие тор-



Фиг. 1

Фиг. 2

Фиг. 1. Кинетика поглощения кислорода при различных температурах:

1 — 140°; *2* — 130°; *3* — 120°; *4* — 110°; *5* — полулогарифмическая анаморфоза кривой поглощения кислорода при 100°

Фиг. 2. Влияние различных добавок на кинетику поглощения кислорода:

1 — без добавки; *2* — добавка 0,5 *г* продуктов реакций до начала окисления и 5 *г* исходного углеводорода после замедления реакций; *3* — добавка 0,1 *г* дибензильной смолы до начала реакции

можение реакции, не удалось. Добавление к исходному углеводороду 0,5 *г* нерастворимых в нем, а также в петролейном эфире продуктов, получающихся при окислении дициклогексилэтана, практически не сказалось на скорости поглощения кислорода, следовательно не они являются ингибиторами реакции (фиг. 2).

Интересно было проверить действие смолы, полученной при окислении дибензила и являющейся ингибитором окисления последнего, на окисление дициклогексилэтана. На фиг. 2 приведена кинетика поглощения кислорода в опыте с добавкой 0,1 *г* дибензильной смолы к исходному продукту. Появился 5-часовой период индукции, после чего реакция шла с обычной скоростью. Темное окрашивание дициклогексилэтана, которое придавала ему добавленная смола, постепенно исчезало.

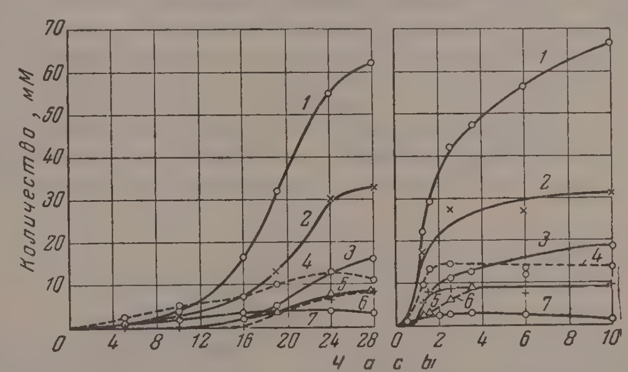
Поглощение кислорода является суммарной характеристикой всего процесса в целом, и поэтому для выяснения механизма реакции необходимо было получить представление о кинетике расходования в реакции самого исходного углеводорода, а также о накоплении продуктов реакции. Такой анализ был проведен при температурах 110 и 140°. На фиг. 3 и в табл. 1 приведена кинетика расхода исходных и накопления промежуточных продуктов реакции. При 140° в течение часа, а при 110° в течение 8 час. количество поглощенного кислорода соответствует количеству вступившего в реакцию углеводорода в отношении 1 : 1, затем же коли-

Таблица 1

Состав продуктов окисления

Номер опыта	Длительность окисления в часах	Израсходовано в миллимолях		Найдено в продуктах реакции в миллимолях				
		C_2	$C_{14}H_{26}$	перекиси	кислоты	спирта	эфира	карбонильных
				При 110°				
47—2	5	—	—	0,76	0,3	0	—	2,86
47—1	10	3,62	3,1	1,72	0,26	0	—	4,92
48—1	16	16,2	7,7	3,03	2,17	0	1,9	7,83
49—1	19	32	13,3	3,8	5,1	3,2	3,4	10,3
46—1	24	56,2	30,6	3,6	12,7	6,7	7,7	12,8
48—2	28	62,5	33	3,0	16,3	8,4	8,3	11,1
				При 140°				
45—1	0—30	1,56	1,55	0,85	0	0	—	2,6
43—2	1—15	22	16,95	1	5,3	5,3	2,3	9,6
42—1	1—30	29,5	—	1,6	7,7	7,7	2,5	13,4
42—2	2—30	42,2	27,25	2,6	11,2	8,6	5,8	14,6
44—1	3—30	47,5	—	2,4	12,7	8,6	8,1	12,6
43—1	6	57	27,3	2,45	11,8	7,2	7	13,1
44—2	10	67	31,6	1,36	18,8	9,2	9,5	13,8

чество поглощаемого кислорода начинает сильно превышать количество вступающего в реакцию углеводорода. В продуктах реакции, в самой начальной стадии реакции, появляются перекисные соединения, но число их невелико по сравнению с остальными продуктами и, что особенно важно, не имеет резкого максимума во времени. Количество перекисных соединений не превышает 3,8 *мМ* при 110° и 2,6 *мМ* при 140°. Остальные продукты реакции при 140° появляются довольно скоро после начала



Фиг. 3. Кинетика расхода исходных и накопления промежуточных продуктов окисления при 110 и 140°:

1 — кислород; *2* — дициклогексилэтан; *3* — кислоты; *4* — карбонильные соединения; *5* — спирты; *6* — эфиры; *7* — перекиси

реакции. Уже через 30 мин. после начала реакции обнаруживаются, кроме перекисей, карбонильные соединения. Через час в продуктах реакции уже присутствует ряд продуктов окисления — значительные количества кислот, спиртов, эфиров, карбонильных соединений. Количество же перекисных соединений увеличивается очень мало. В дальнейшем количество кислот постепенно растет, хотя и не так быстро, как в началь-

ном периоде. Количества спиртов, эфиров и карбонильных соединений поддерживаются примерно на постоянном уровне, количество же перекисей снижается, хотя и не резко.

Характер процесса окисления при 110° остается по существу таким же, как и при 140°, но более растянут во времени. Заметные количества продуктов окисления появляются при этом лишь после 10—19 час. окисления. Позже других соединений появляются спирты. Карбонильные соединения появляются, так же как и при 140°, значительно раньше остальных продуктов (кроме гидроперекиси). В опытах окисления дициклогексилэтана при 140° наблюдалось образование значительного количества углекислого газа (через 5 час. ~15% CO_2 в циркулирующем газе). В кинетических кривых поглощения кислорода количество его, ушедшее на образование CO_2, не учитывается.

Выделение и идентификация кислот. Так как кинетика накопления продуктов окисления, определяемая по функциональным группам, дает лишь общую картину окисления, то представлялось важным выделить и идентифицировать индивидуальные кислородсодержащие соединения, особенно же промежуточные. С этой целью был проведен специальный опыт по накоплению продуктов окисления. Для опыта было взято 114 *г* дициклогексилэтана; окисление проводилось в течение 47 час. при 110°. Особенное внимание было обращено на анализ кислот, получающихся при окислении. Кислоты были выделены из общей массы окисленного продукта в виде их Na-солей, в результате промывки эфирного раствора продуктов реакции водным раствором соды. Затем, при подкислении содового раствора, выделившиеся в виде верхнего желтого слоя кислоты были экстрагированы эфиром. Всего было получено 6,5 *г* чистых кислот, которые характеризовались следующими свойствами: кислотное число 300; молекулярный вес (в диоксане) 165; карбонильное число 200; n_D^{20} 1,4960; гидроксильное число 0. Элементарный состав: C 64,53; H 8,75; O (прямое опр.) — 25,90; O (по разн.) — 26,72.

Наличие в этих кислотах карбонильных групп свидетельствует о том, что часть кислот, поскольку кислотность выше числа карбонильных соединений, является кетокислотами. Особенно интересным представлялось выяснение вопроса, имеются ли среди кислот нафтеновые кислоты с относительно длинной боковой цепью, т. е. идет ли окисление с раскрытием сначала одного гексаметиленового кольца или же атака кислорода направлена на алифатическую C — C-связь в этанном мостике. В этом последнем случае из нафтеновых кислот в продуктах реакции можно было рассчитывать лишь на присутствие циклогексанкарбоновой кислоты

$$C_6H_{11}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Для разделения кислот использовалась различная растворимость их медных солей. Известно, что Cu-соли нафтеновых кислот растворимы в петролейном эфире («проба Харичкова» [3]), чем они резко отличаются от Cu-солей жирных кислот, нерастворимых в петролейном эфире и в спирте. Предварительно были проведены опыты по получению Cu-солей одной из технических нафтеновых кислот с молекулярным весом в диоксане 179, т. е. близким к молекулярному весу нашей смеси кислот, Cu-солей жирных кислот — адипиновой и лауриновой. Нерастворимые в воде Cu-соли получались осаждением растворов K-солей этих кислот водным раствором $CuSO_4$. Анализ искусственной смеси кислот, состоящей из 0,25 *г* адипиновой и 0,50 *г* нафтеновой кислот, дал хорошие результаты: как суммарное количество обеих кислот, так и каждая кислота в отдельности были определены в количествах от 95 до 98% от взятых для

анализа навесок. Полученная соль адипиновой кислоты имела вид кристаллического порошка, тогда как соль нафтеновой кислоты представляла собой прозрачную темно-зеленую клейкую массу.

По этой же методике была получена медная соль кислот, выделенных при окислении дициклогексилэтана. Полученные соли должны были быть разделены на нафтеновую и жирную части растворением в петролейном эфире. Однако соли оказались нерастворимыми в петролейном эфире — фильтрат был совершенно бесцветным; зато они частично растворялись в спирте. Следует напомнить, что соли адипиновой и лауриновой кислот не растворяются в спирте. Поэтому часть медных солей была подвергнута экстракции спиртом до полноты вымывания. Из полученного фильтрата растворитель был отогнан, а полученное зеленое желатинообразное вещество было высушено при 100—105°. Анализ дал следующие результаты: C 60,8%; H 8,1%; Cu 11,4%; O (по разн.) 19,7%, что весьма близко отвечает составу медной соли нафтеновой кетокислоты

$$C_6H_{11}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}\qquad \begin{matrix}C = 62\%;\ H = 8{,}5\%\\ Cu = 11{,}75\%,\ O = 17{,}7\%\end{matrix}$$

Такая кислота должна была образоваться при гладком окислении без расщепления 1,2-дициклогексилэтана с раскрытием одного гексаметиленового кольца. Хотя и нельзя считать полностью доказанным присутствие этой нафтеновой кетокислоты, но можно с достаточной степенью достоверности утверждать, что выделенная в виде медной соли кислота является нафтеновой и имеет длинную боковую цепь, в которой содержится кетогруппа. Исключается образование при окислении дициклогексилэтана циклогексанкарбоновой кислоты, поскольку ее Cu-соль отлично растворима в петролейном эфире, в то время как среди Cu-солей смеси кислот, выделенных из продуктов реакции, таких солей не оказалось.

В соответствии с общепринятым представлением, что окисление начинается с атаки кислорода по третичному углеродному атому, окисление дициклогексилэтана можно представить следующим образом:

$$C_6H_{11}CH\cdot CH_2-CH_2-C_6H_{11}\xrightarrow{+O_2} C_6H_{10}(O-O\cdot)-CH_2-CH_2-C_6H_{11} + HO_2\cdot \qquad (1)$$

$$C_6H_{10}(O-O\cdot)-CH_2-CH_2-C_6H_{11}\xrightarrow{+RH} C_6H_{10}(O-OH)-CH_2-CH_2-C_6H_{11} + R^{\cdot} \qquad (2)$$

$$C_6H_{10}(O-OH)-CH_2-CH_2-C_6H_{11}\longrightarrow C_6H_{11}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-CH_2OH \qquad (3)$$

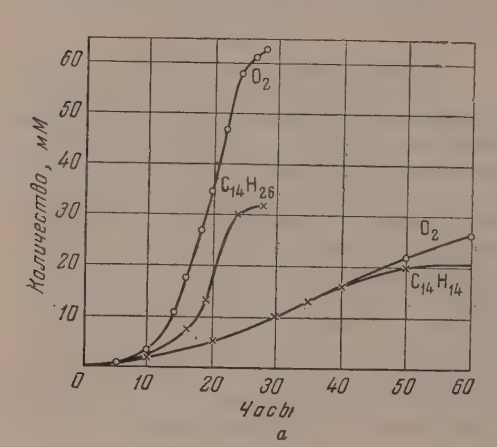
Получающийся по реакции (3) кетоспирт в дальнейшем может окислиться до кетокислоты

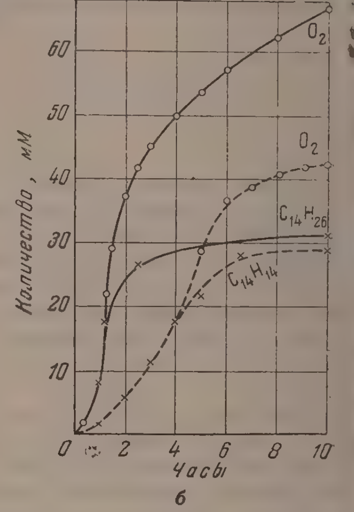
$$C_6H_{11}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Приведенные выше данные по анализу продуктов окисления дициклогексилэтана подтверждают образование кетокислоты. Указанный путь, однако, не является единственно возможным. Та же кислота могла образоваться через диперекисное соединение, образующее при распаде кетоальде-

C — CH_2 — CH_2 —
O | OH
CHO | OH

гид. Но и в том и в другом случае первоначальная атака кислорода направлена по третичному С-атому. Циклогексанон, который должен был бы образоваться, если бы распад образующегося при этом перекисного радикала или соответствующей гидроперекиси происходил по связи $C_{цикл}$ — $C_{алиф}$, не был обнаружен в продуктах реакции.





Фиг. 4. Сравнение расхода кислорода и углеводорода при окислении дибензила и дициклогексилэтана:

а — при 110°; *б* — при 140°

Само собой разумеется, что охарактеризованная выше кислота является не единственным, а главное не конечным продуктом реакции. В ходе реакции она может подвергаться дальнейшему окислению, включая окисление (с раскрытием) второго гексаметиленового кольца, с образованием разнообразных моно- и дикарбоновых кислот. Этим обстоятельством и объясняется сложность получаемой смеси кислородсодержащих продуктов. Нахождение этой кетокислоты в продуктах реакции является доказательством ступенчатого протекания реакции окисления дициклогексилэтана, с раскрытием сначала одного гексаметиленового кольца.

Энергия активации реакции окисления дициклогексилэтана в начальной стадии реакции равна 29—30 *ккал/моль*, т. е. соответствует энергии активации процесса окисления дибензила. Однако в дальнейшем ходе окисления поглощение кислорода и расход углеводорода в случае дициклогексилэтана идет значительно интенсивнее, чем в случае дифенилэтана (фиг. 4, *а* и *б*). Максимальная скорость реакции, как по расходу углеводорода, так и особенно по поглощению кислорода, больше для дициклогексилэтана (табл. 2).

Содержание перекисных соединений в продуктах значительно ниже, чем при окислении дибензила, например оно составляет 3,8 *мМ* и 15 *мМ*

соответственно. Такое небольшое содержание перекисных соединений в продуктах окисления дициклогексилэтана, вероятно, объясняется меньшей их термической устойчивостью по сравнению с более устойчивой гидроперекисью дифенилэтана. Этим же можно объяснить и большую интенсивность и большее абсолютное количество поглощенного кислорода при окислении дициклогексилэтана, так как кислород расходуется в этом случае на вторичные реакции, т. е. на окисление продуктов, образующихся при распаде перекиси.

Таблица 2

Время в часах	Поглощено O_2 *мМ*	Израсходовано углеводорода *мМ*	Отношение O_2 : углеводород	Время в часах	Поглощено O_2	Израсходовано углеводорода	Отношение O_2 : углеводород
	$C_{14}H_{26}$				$C_{14}H_{14}$		
0,5	1,56	1,55	1,0	3	9	8,8	1,0
1,25	22	16,95	1,3	3,5	12,3	10,3	1,2
2,5	42,2	27,25	1,55	4,5	28	21,5	1,3
6	57	27,3	2,08	6	39,2	26,6	1,5

Небольшое содержание перекисных соединений в продуктах окисления дициклогексилэтана можно было бы объяснить также и тем, что часть продуктов реакции возникает не через стадию образования и распада гидроперекиси, а путем изомеризации и распада перекисного радикала. Возможность подобного пути реакции была показана Березиным с соавторами для жидкофазного окисления циклогексана [4]. В этом случае окисление дициклогексилэтана можно представить в виде следующей цепи превращений:

$$C_6H_{10}(OO\cdot)-CH_2-CH_2-C_6H_{11} \rightarrow C_6H_{10}(=O)(CH_2O\cdot)-CH_2-CH_2-C_6H_{11} \xrightarrow{+RH}$$

$$\rightarrow C_6H_{11}-CH_2-CH_2-\underset{\|}{C}(=O)-(CH_2)_4-CH_2OH \rightarrow C_6H_{11}-CH_2-CH_2-C(=O)-(CH_2)_4-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}$$

Имеющихся в нашем распоряжении в настоящее время экспериментальных данных недостаточно, чтобы однозначно подтвердить первый или второй путь окисления дициклогексилэтана. Даже при глубокой степени окисления дициклогексилэтана смолистые продукты уплотнения не образовались. Окисление здесь идет с раскрытием гексаметиленовых колец в сторону образования кислых и нейтральных продуктов окисления, но без образования более высокомолекулярных смолистых продуктов уплотнения последних.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция жидкофазного окисления дициклогексилэтана кислородом при 110—140°, и на основании экспериментальных данных вычислена энергия активации начальной стадии реакции, равная 29—30 *ккал/моль*.

2. Предложена схема радикально-цепного механизма реакций, объясняющая все основные экспериментальные данные, полученные при жидкофазном окислении дициклогексилэтана.

3. Первой ступенью окисления дициклогексилэтана является атака кислорода по третичному С-атому одного шестичленного кольца, с последующим раскрытием этого кольца и с образованием циклогексилзамещенной кетокарбоновой кислоты.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
24.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Сергиенко и Н. Я. Черняк, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1294.
2. A. B. McKeown, R. R. Hibbard, Anal. Chem. 28, № 9, 1490 (1950).
3. К. В. Харичков, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва 29, 691 (1897); C. 1898, I, 1191; A. Luft, Petroleum Z. 28, № 24, 16—17 (1932).
4. И. В. Березин, Е. Денисов, Н. М. Эмануэль, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Д. Н. КУРСАНОВ, Е. В. БЫКОВА и В. Н. СЕТКИНА

О РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА АЛКИЛГАЛОГЕНИДОВ С МУРАВЬИНОЙ И УКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Одним из возможных путей образования ионов карбония в жидкой фазе является диссоциация органических галогенидов

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Hal \underset{\text{сольволиз}}{\rightleftarrows} -\overset{|}{\underset{|}{C^{+}}}_{\text{сольв.}} + Hal^{-}_{\text{сольв.}}$$

Эванс [1], воспользовавшись спектрофотометрической методикой, установил, что триарилметилхлориды способны диссоциировать на ионы в растворах безводной муравьиной и уксусной кислот. При этом в растворе муравьиной кислоты, имеющей высокую диэлектрическую постоянную (ДП-58), триарилметилхлориды диссоциированы практически нацело, а в растворе уксусной кислоты, имеющей низкую диэлектрическую постоянную (ДП-6), равновесие сильно сдвинуто в сторону недиссоциированных молекул, и концентрация ионов карбония незначительна. Вывод Эванса о высокой ионизирующей силе муравьиной кислоты согласуется с тем фактом, что муравьиная кислота является промотором S_N1 реакций [2].

Ингольдом, Хьюзом и их сотрудниками [3] было показано, что на механизм сольволитических реакций галоидалкилов существенное влияние оказывает полярность среды, а также природа атома галоида и строение алкильной группы. В частности, сольволиз третичных галогенидов в средах с высокой диэлектрической постоянной протекает по механизму S_N1, причем стадией, определяющей скорость этих реакций, является скорость ионизации третичных галогенидов [4]. Исследования Коскоски, Томаса и Фовлера [5] реакции обмена хлора в трет.хлористом бутиле на ионы радиоактивного хлора хлористого лития в безводной муравьиной кислоте также показали, что стадией, определяющей скорость этой реакции, является ионизация бутилхлорида.

В наших предыдущих работах было показано, что алифатические ионы карбония способны вступать в реакцию водородного обмена с кислыми донорами дейтерия [6]. На этом основании нам представлялось интересным изучить реакцию водородного обмена алкилгалогенидов в муравьиной и уксусной кислотах. Можно было ожидать, что различие в способности алкилгалогенидов к диссоциации в муравьиной и уксусной кислотах проявится и в реакциях водородного обмена. Мы исследовали реакцию водородного обмена алкилгалогенидов — хлоридов, бромидов и йодидов — в безводных муравьиной и уксусной кислотах, обогащенных дейтерием. Результаты опытов по водородному обмену алкилгалогенидов в муравьиной кислоте представлены в табл. 1.

Полученные нами данные показывают, что все изученные трет.галогениды (хлористый бутил, бромистый амил, йодистый амил и хлористый 1-метилциклогексил) вступают в реакцию водородного обмена с муравьиной кислотой, причем число обменявшихся атомов водорода на дейтерий соответствует лишь α-атомам водорода (опыты 3, 5, 6, 8, табл. 1

В тех же условиях вторичный йодистый изопропил в реакцию водородного обмена с муравьиной кислотой не вступает вовсе (опыты 9, 10, табл. 1).

Таблица 1

Реакция водородного обмена галоидных алкилов с HCOO

Номер опыта	Галогенид	Условия опытов		Обмен в % от величины, рассчитанной для α-H
		молярные соотношения галогенид: :кислота	время в часах	
1	$(CH_3)_3CCl$	1:2,8	5	44
2	$(CH_3)_3CCl$	1:9,5	106	74
3	$(CH_3)_3CCl$	1:10,7	250	92
4	$(CH_3)_2(C_2H_5)CBr$	1:3,0	5	57
5	$(CH_3)_2(C_2H_5)CBr$	1:9,7	248	92
6	$(CH_3)_2(C_2H_5)CJ$	1:11,5	57	90
7	(цикл) $<^{CH_3}_{Cl}$	1:9,2	20	74
8	(цикл) $<^{CH_3}_{Cl}$	1:14,0	118	100
9	$(CH_3)_2CH{-}J$	1:4,8	61	0,1
10	$(CH_3)_2CH{-}J$	1:4,8	149	0,3

Результаты исследования водородного обмена алкилгалогенидов в дейтероуксусной кислоте представлены в табл. 2.

Представленные в табл. 2 данные показывают, что трет.хлористые алкилы (хлористый бутил и хлористый амил) с уксусной кислотой практически не вступают в реакцию водородного обмена, в то время как трет.

Таблица 2

Реакция водородного обмена галоидных алкилов в CH_3COOD

Номер опыта	Галогенид	Условия опытов		Обмен в % от величины, рассчитанной для α-H
		молярные соотношения галогенид : :кислота	время в часах	
1	$(CH_3)_3CCl$	1:6,2	75	1,2
2	$(CH_3)_3CCl$	1:5,1	74	1,6
3	$(CH_3)_2(C_2H_5)CCl$	1:4,7	163	1,1
4	$(CH_3)_2(C_2H_5)CBr$	1:4,95	138	11,8
5	$(CH_3)_2(C_2H_5)CBr$	1:4,94	165	11,9
6	$(CH_3)_2(C_2H_5)CBr$	1:4,8	236	15,5

бромистый амил в тех же условиях медленно обменивает атомы водорода на дейтерий. Полученные нами результаты согласуются с выводами из кинетических исследований Купера, Хьюза, Ингольда [7], изучавших влияние природы галоида на степень диссоциации галоидных алкилов и показавших, что скорость сольволиза по S_N1 механизму трет.бромистых алкилов почти в 50 раз больше скорости сольволиза соответствующих хлоридов. Таким образом нам удалось показать, что на реакцию водородного обмена трет.галоидных алкилов существенное влияние оказывает ионизирующая способность среды: в муравьиной кислоте наблюдается быстрый обмен α-атомов водорода этих галогенидов, в уксусной же кислоте, обладающей значительно меньшей ионизирующей способностью, трет. алкилхлориды практически не вступают в реакцию водородного обмена а трет.алкилбромиды обменивают свои атомы водорода лишь весьма медленно.

ЭКСПЕРЕМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Трет.галогениды были получены из соответствующих спиртов и галоидоводородных кислот (табл. 3).

Безводные дейтеромуравьиная и дейтероуксусная кислоты были получены разложением водой, обогащенной окисью дейтерия, смешанного ангидрида уксусной и муравьиной кислот, приготовленного по методу Беала

Таблица 3

Константы исходных галогенидов

Галогенид	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3CCl$	51	1,3852	0,8435
$(CH_3)_2C(C_2H_5)Cl$	82	1,4043	0,8627
(циклогексан)$<^{CH_3}_{Cl}$	58(30)	1,4572	0,9666
$(CH_3)_2C(C_2H_5)Br$	46,4(95)	1,4426	1,1900
$(CH_3)_2C(C_2H_5)J$	26,5—28,5 (9—10)	1,4988	1,4941
$(CH_3)_2CHJ$	47(180)	1,4980	1,7033

[8]. Полученные при этом кислоты разгонялись на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Дейтероуксусная кислота готовилась также разложением окисью дейтерия уксусного ангидрида.

Водородный обмен галогенидов в муравьиной кислоте. Реакции водородного обмена галогенидов в муравьиной кислоте проводились при комнатной температуре в близких условиях. Ниже приводятся описания некоторых опытов.

а) 3,18 *г* (39,5 *мМ*) трет.хлористого бутила и 17,92 *г* (376 *мМ*) муравьиной кислоты, избыточной плотности 10340 γ/*мл*, перемешивались встряхиванием на качалке в запаянной ампуле в течение 106 час., затем слой хлорида отделялся от кислоты, промывался ледяной водой, ледяным раствором бикарбоната натрия, водой, сушился $CaCl_2$ и перегонялся. Константы хлорида после опыта: т. кип. 49,5°; n_D^{20} 1,3851; d_4^{20} 0,8506; ИПВС** 4180 γ/*мл*; ИПВС, рассчитанная в случае обмена 9Н 5675 γ/*мл*.

б) 3,04 *г* (20,1 *мМ*) трет.бромистого амила встряхивались в течение 248 час. с 9,05 *г* (195,5 *мМ*) муравьиной кислоты избыточной плотности 26800 γ/*мл*. Затем бромид обрабатывался так же, как хлорид. Константы бромида после опыта: т. кип. 46—48° (100 *мм*); n_D^{20} 1,4414; ИПВС 9780 γ/*мл*. Рассчитанная ИПВС в случае обмена 8Н 10630 γ/*мл*.

в) 0,93 *г* (4,6 *мМ*) трет.йодистого амила встряхивались в течение 57 час. на качалке с 2,46 *г* (53,1 *мМ*) муравьиной кислоты избыточной плотности 26800 γ/*мл*. Затем слой йодида был отделен от муравьиной кислоты и встряхивался с металлической ртутью (до обесцвечивания), отделялся от ртути, затем перегонялся в вакууме над смесью безводного поташа и хлористого кальция. Константы после опыта: т. кип. 30—33° (11—12 *мм*); n_D^{20} 1,4970; ИПВС 9820 γ/*мл*. Рассчитана в случае обмена 8Н ИПВС 10900 γ/*мл*.

Водородный обмен галогенидов в уксусной кислоте. а) 2,19 *г* (20,5 *мМ*) трет.хлористого амила растворялись в 6,01 *г* (98,5 *мМ*) уксусной кислоты избыточной плотности 78140 γ/*мл* и оставлялись при комнатной температуре на 163 часа. Затем раствор выливался в охлажденный раствор би-

* В работе принимали участие лаборанты А. Н. Астахова и Л. Е. Андреева.

** ИПВС — избыточная плотность воды сожжения.

карбоната натрия, выделившийся при этом хлорид был отделен, промыт еще раз раствором поташа и холодной водой, сушился $CaCl_2$ и перегонялся; т. кип. 83°, n_D^{20} 1,4029; d_4^{20} 0,8635; ИПВС 275 γ/*мл*. Рассчитанная в случае обмена 8Н ИПВС 24860 γ/*мл*.

б) 3,10 *г* (20,5 *мМ*) трет.бромистого амила растворялись в 6,18 *г* (101,3 *мМ*) уксусной кислоты избыточной плотности 78140 γ/*мл* и оставлялись на 165 час. при комнатной температуре. Затем бромид обрабатывался так же, как хлорид; т. кип. 47—48° (100 *мм*); d_4^{20} 1,1932; n_D^{20} 1,4420; ИПВС 3000 γ/*мл*. Рассчитанная в случае обмена 8Н ИПВС 25310 γ/*мл*.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы реакции водородного обмена алкилгалогенидов в средах с различной диэлектрической постоянной: муравьиной и уксусной кислотах.

2. Третичные галогениды (хлориды, бромиды, йодиды) вступают в реакцию водородного обмена с дейтеромуравьиной кислотой, в то время как вторичные алкилгалогениды в тех же условиях в реакцию водородного обмена не вступают. С дейтероуксусной кислотой третичные хлориды не вступают в реакцию водородного обмена, тогда как в тех же условиях третичные бромиды обменивают атомы водорода на дейтерий, однако со значительно меньшей скоростью, чем в муравьиной кислоте.

3. Высказано предположение, что реакция водородного обмена алкилгалогенидов является следствием их диссоциации, зависящей от диэлектрической постоянной среды, природы атома галоида и строения алкильной группы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
21.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Evans, A. Price, I. H. Thomas, Trans. Faraday Soc. 51, 481 (1955).
2. E. D. Hughes, C. K. Ingold, N. A. Taher, J. Chem. Soc. 1940, 954.
3. C. K. Ingold, E. D. Hughes и др., J. Chem. Soc. 1955, 3169; E. Geles, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1954, 2918; C. K. Ingold, Structure and mechanisme in organic Chemistry, London 1953.
4. L. Bateman, E. D. Hughes, J. Chem. Soc. 1937, 1187; 1940, 935.
5. W. Koskoski, H. Thomas, R. Fowler, J. Amer. Chem. Soc. 63, 245 (1941).
6. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов и др., Докл. АН СССР 85, 1045 (1952); В. Н. Сеткина и Д. Н. Курсанов, Докл. АН СССР 109, 552 (1956); Д. Н. Курсанов, Е. В. Быкова и В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1958, 809.
7. K. A. Cooper, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1937, 1280.
8. К. Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, И. Л., М., 1950, 2, стр. 213.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и В. А. НЕТЕРМАН

АЦИЛАЛИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Интерес к ацилалям бензойной кислоты типа $CH_3CH(OR)OCOC_6H_5$ вызван тем, что при распаде перекиси бензоила в простых насыщенных [1] и ненасыщенных [2] эфирах образуются подобные соединения. Последние оказались весьма неустойчивыми, что затрудняло выделение их в индивидуальном состоянии и изучение их свойств.

Настоящее исследование преследовало цель восполнить этот пробел на индивидуальных, более простых, представителях. Следует указать, что литературные данные о прямом синтезе и свойствах ацилалей бензойной кислоты отсутствуют. Нам впервые удалось разработать метод синтеза указанных веществ присоединением бензойной кислоты к простым виниловым эфирам

$$CH_2 = CHOR + C_6H_5COOH \rightarrow CH_3CH\,(OR)\,OCOC_6H_5$$

Оказалось, что данная реакция протекает довольно легко и может быть осуществлена двумя путями: 1) смешением исходных веществ при комнатной температуре (продолжительность несколько дней); 2) нагреванием смеси ингредиентов в течение нескольких часов. Конец реакции узнается по исчезновению кислоты. Добавление ионных катализаторов (HCl, H_2SO_4), H_3PO_4) при комнатной температуре ускоряет реакцию, однако выделение образующихся продуктов осложняется при этом разложением, вызываемым катализатором при разгонке (см. опыт 2). Применение сухого NH_3 или слабого раствора соды для нейтрализации катализатора и связывания не вошедшей в реакцию бензойной кислоты не приводит к успеху, так как при этом наступает взаимодействие указанных реагентов с образовавшимися ацилалями.

Радикальные катализаторы (динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила) не оказывают заметного влияния на скорость и характер реакции, протекающей согласно правилу Марковникова. В присутствии P_2O_5 присоединение бензойной кислоты к винилалкиловым эфирам происходит почти мгновенно, однако наряду с этим протекает процесс полимеризации винилового эфира. Реакция экзотермична, и температура быстро повышается от комнатной до 155—160°, что вызывает распад образовавшегося ацилаля. Поэтому при разгонке продуктов реакции вместо ацилаля в данном случае выделяют: бутанол, дибутилацеталь, поливиниловый эфир и бензойную кислоту

$$CH_3CH\,(OC_4H_9)\,OCOC_6H_5 \xrightarrow{P_2O_5} CH_2 = CHOC_4H_9 + C_4H_9OH + C_6H_5COOH$$

$$CH_2 = CHOC_4H_9 \begin{cases} \xrightarrow{CH_2=CHOC_4H_9} (CH_2 = CHOC_4H_9)_n \\ \xrightarrow{C_4H_9OH} CH_3CH\,(OC_4H_9)_2 \end{cases}$$

Добавление P_2O_5 в предварительно охлажденную смесь реагентов (до

—14—16°) не меняет характера реакции, а лишь удлиняет ее начальный период. Специально поставленный опыт показал, что P_2O_5 является активным катализатором полимеризации винилалкиловых эфиров, приводящим к образованию совершенно бесцветных, прозрачных, густовязких полимеров с почти количественным выходом (опыт 18).

Синтезированные ацилали, в отличие от полученных нами ранее [3] ацилалей жирных кислот, оказались неустойчивыми и претерпевали распад, согласно нижеприведенной схеме

$$CH_3CH(OR)OCOC_6H_5 \rightarrow ROH + CH_3CH(OR)_2 + C_6H_5COOR \quad (R{=}C_4H_9)$$

По-видимому, бутилбензоат и дибутилацеталь являются продуктами вторичных реакций. Ацилали, полученные из винилгексилового и винилциклогексилового эфиров после обработки слабым раствором соды, также превращаются в соответствующие бензоаты

$$CH_3CH{<}^{OC_6H_{13}\,(C_6H_{11})}_{OCOC_6H_5} \rightarrow C_6H_5COOC_6H_{13}\,(C_6H_{11})$$

Устойчивость ацилалей с R-алк. падает с ростом радикала, ацилали с изорадикалом менее устойчивы, чем соответствующие соединения нормального строения. Нам не удалось выделить в совершенно чистом виде ацилали, полученные из винилгексилового и винилциклогексилового эфиров, разгонка которых всегда сопровождалась частичным отщеплением бензойной кислоты. Виниларилoвые эфиры вступают в реакцию с бензойной кислотой при более высоких температурах, однако образующиеся продукты более устойчивы и могут храниться в течение длительного времени, не претерпевая расщепления.

Таким образом показано, что даже простые по строению ацилали бензойной кислоты отличаются чрезвычайной неустойчивостью. Значение полученных веществ состоит еще в том, что они могут быть использованы в качестве промежуточных соединений в различных синтезах вместо ранее устойчивых α-галоидэфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: $CH_2 = CHOR : R = (CH_3)_2CH$; т. кип. 54,8—55,3°; n_D^{20} 1,3870; $R = C_4H_9$, 93,5—93,8°; n_D^{20} 1,4024; $R = C_6H_{13}$, 42,8—43,2° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4202; $R = C_6H_{11}$, 41—42° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4570; $R = C_6H_5$, 155—156°; n_D^{20} 1,5220; $R = p\text{-}CH_3C_6H_4$, 60—61° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5200; $R = o\text{-}CH_3C_6H_4$, 58,5° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5200; C_6H_5COOH, т. пл. 121,5—122°.

В экспериментальной части описаны отдельные примеры; условия синтеза и свойства остальных полученных ацилалей представлены в табл. 1, 2.

Синтез бутоксиэтилиденбензоата [$CH_3CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5$]. Опыт 1. Смесь из 17,5 *г* $CH_2 = CHOC_4H_9$ и 7,78 *г* C_6H_5COOH нагревают в запаянной ампуле 3,5 час. до 100°. Продукты реакции разгоняют в вакууме в токе азота. Получено 13,6 *г* чистого ацилаля с т. кип. 124,2—124,8° (7 *мм*) с выходом 95,8%; n_D^{20} 1,4878; d_4^{20} 1,055.

Опыт 2. В смесь из 40,0 *г* винил-н. бутилового эфира и 24,4 *г* бензойной кислоты добавляют две капли конц. HCl и оставляют при комнатной температуре. По исчезновению всей кислоты гомогенную жидкость разгоняют в вакууме в токе азота. Вместо ожидаемого продукта выделено: Фр. I (в змеевиковой ловушке); 9,7 *г*; n_D^{17} 1,4115. Фр. II, т. кип. 44—100° (7 *мм*); 2,25 *г*; n_D^{17} 1,4225. Фр. III, т. кип. 105—113°

Таблица 1

Данные синтеза ацилалей $(\dot{C}H_3CH)O\dot{R}\ (OCOC_6\ddot{H}_5)$

Номер опыта	$CH_2{=}CHOR$		C_6H_5COOH в молях	Катализатор		C_6H_6 в *мл*	Продолжительность в часах	Температура в °С	Выход ацилаля в % от теорет.	Примечание
	R	в молях		формула	в молях					
1	C_4H_9	0,4	0,2	HCl	10^{-5}	—	3,75	Комн.	—	
2	C_4H_9	0,1	0,05	HCl	10^{-5}	25	4,0	»	58,9	
3	C_4H_9	0,15	0,075	H_3PO_4	10^{-5}	37	48,0	»	45,5	
4	C_4H_9	0,2	0,05	—	—	—	168	»	76,4	
5	C_4H_9	0,1	0,05	—	—	—	11	60	79,9	
6	C_4H_9	0,2	0,1	—	—	—	10	100	87,6	
7	C_4H_9	0,18	0,063	—	—	—	3,75	100	95,8	
8	C_4H_9	0,10	0,05	ДНАИМК *	10^{-5}	25	168	Комн.	48,0	
9	C_4H_9	0,15	0,05	ПБ **	10^{-5}	—	144	»	84,8	
10	$(CH_3)_2CH$	0,25	0,10	—	—	—	144	»	80,0	
11	C_6H_5	0,20	0,10	—	—	—	100	5,0	95,9	
12	p-$CH_3C_6H_4$	0,14	0,10	—	—	—	3,5	150—160	78,5	
13	o-$CH_3C_6H_4$	0,06	0,05	—	—	—	3,5	150—160	68,9	
14	C_6H_{13}	0,15	0,10	—	—	—	4,5	150—160	80,0	
15	C_6H_{11}	0,15	0,10	—	—	—	4,5	150—160	88,7	
16	C_6H_{13}	0,15	0,10	—	—	—	4,5	150—160	—	$C_6H_5COOC_6H_{13}$, 54,2%
17	C_6H_{11}	0,15	0,10	—	—	—	4,5	150—160	—	$C_6H_5COOC_6H_{11}$, 48%
18	C_4H_9	0,5	0,1	P_2O_5	10^{-5}	—	—	20—156	—	$(CH_2=CHOC_4H_9)n$
								экзотерм. 16—124		
19	C_4H_9	0,5	—	P_2O_5	10^{-5}	—	—	16—124	—	То же

* ДНАИМК — динитр лазоизомасляная кислота. ** ПБ — перекись бензоила.

Таблица 2

Физические константы выделенных веществ

Номер опыта	Соединение	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Мол. вес найдено	Мол. вес вычислено	Элементарный анализ в %, C найдено	C вычислено	H найдено	H вычислено
1	$CH_3CH(OCH(CH_3)_2)(OCOC_6H_5)$	99—100 (5)	1,4868	1,027	58,20	57,31	183,3 184,7	208,25	68,75 68,95	69,21	7,69 7,63	7,75
2	$CH_3CH(OC_4H_9)(OCOC_6H_5)$	124,2—124,8 (7)	1,4878	1,055	63,064	61,931	220,3 211,5	222,3	70,25 70,23	70,22	7,98 8,03	8,16
3	$CH_3CH(OC_6H_5)(OCOC_6H_5)$	162—162,5 (6)	1,5503	1,125	68,63	67,57	223,9 224,0	242,3	74,55 74,46	74,33	5,99 5,96	5,82
4	$CH_3CH(OC_6H_4CH_3\text{-}p)(OCOC_6H_5)$	184—184,2 (8)	1,5458	1,106	73,27	72,184	239 239,5	256,3	74,60 74,61	74,99	6,25 6,28	6,29
5	$CH_3CH(OC_6H_4CH_3\text{-}o)(OCOC_6H_5)$	166—166,3 (6)	1,5457	1,1063	72,32	72,184	243,2 237,8	256,3	74,90 75,01	74,99	6,24 6,23	6,29
6	$CH_3CH(OC_6H_{13})(OCOC_6H_5)$	135—135,5 (4)	1,4875	0,9972	72,06	71,166	256,8 253,4	250;4	72,01 72,05	71,93	8,01 8,11	8,86
7	$CH_3CH(OC_6H_{11})(OCOC_6H_5)$	140—140,5	1,5265	1,0922	69,82	69,44	247,3 251,4	248,3	72,08	72,53	8,16	8,12
8	$C_6H_5COOC_6H_{11}$ [4]	126,8—127 (4)	1,5236	1,0559	59,22	58,088	189,7	204,26	76,61 76,80	76,41	8,01 7,95	7,90
9	$C_6H_5COOC_6H_{13}$ [5]	120,5—121,1 (4)	1,4938	0,9983	61,37	60,288	199,2 195,2	206,27	75,64 75,53	75,67	8,90 8,90	8,79
10	$(CH_2{=}CHOC_4H_9)_n$	—	1,4598	—	—	—	—	—	72,16 72,12	72,06	11,98 11,86	12,096

Литературные данные [4]: т. кип. 192—193° (61 *мм*); d^0 1,068 [5]; т. кип. 272° (770 *мм*); d^{17} 0,9985,

(7 *мм*); 13,00 *г*; n_D^{17} 1,4425. Остаток в колбе (кашица) 39,00 *г*. Фракции I, II, III и остаток порознь разбавлены эфиром и обработаны током сухого NH_3. Выделено 25 *г* $C_6H_5COONH_4$ (т. пл. 188° из спирта); 9,72 *г* бутанола (т. кип. 115—117°; n_D^{18} 1,3985), 16,8 *г* дибутилацеталя; т. кип. 76,5—77° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4100.

Опыт 3. Реакцию проводят в тех же условиях, но в бензольном растворе. Исходные вещества: $CH_2 = CHOC_4H_9$, 5,0 *г*; C_6H_5COOH, 5,1 *г*; C_6H_6, 25 *мл*, HCl (конц), 2 капли. Выделено при разгонке 5,9 *г* бутоксиэтилиденбензоата (63,4%); т. кип. 126—127° (8 *мм*); n_D^{14} 1,4890, d_4^{14} 1,024.

Опыт 4. К 50,0 *г* винил-н. бутилового эфира и 12,0 *г* бензойной кислоты, в трехгорлой колбе с мешалкой и обратным холодильником, добавлено 0,005 *г* P_2O_5 при 20°. Температура быстро начала расти и, несмотря на внешнее охлаждение, достигла внутри колбы 156°. Уже при 40° вся кислота исчезла. Из продуктов реакции, обработанных небольшим количеством прокаленного поташа в эфирном растворе при разгонке, дали 2,2 *г* бутанола с т. кип. 116—118°; n_D^{20} 1,3995; 9,38 *г* дибутилацеталя с т. кип. 47—48° (3,5 *мм*); n_D^{20} 1,4088 и неперегоняющийся остаток. Последний был обработан в эфире 5%-ным раствором соды. Из водного раствора после подкисления выделено 8,6 *г* бензойной кислоты, а из эфирного раствора, по отгонке эфира в вакууме,— 35,5 *г* поливинилового эфира с n_D^{20} 1,4570.

При добавлении к 50,0 *г* винилбутилового эфира, охлажденного до —16°, 0,005 *г* P_2O_5 температура также быстро повысилась до 124° с образованием поливинилового эфира. После аналогичной обработки, как в опыте 4, получено 48,9 *г* (99,6%) густовязкой, почти неподвижной, бесцветной, прозрачной массы с n_D^{20} 1,4598, состав которого по элементарному анализу соответствовал $CH_2 = CHOC_4H_9$.

Синтез $CH_3CH(OC_6H_{13})OCOC_6H_5$ и $CH_3CH(OC_6H_{11})OCOC_6H_5$. Опыт 1. Смесь из 15,1 *г* винилгексилового эфира и 6,0 *г* бензойной кислоты нагревают в запаянной ампуле 5 час. при 150—160°. При разгонке продуктов реакции выделяют: Фр. I, т. кип. 28—30° (6 *мм*); 9,52 *г*; n_D^{19} 1,4221 (винилгексиловый эфир). Фр. II, т. кип. 32—128° (6 *мм*); 0,41 *г*; n_D^{19} 1,4260. Фр. III, т. кип. 128—136° (6 *мм*); n_D^{19} 1,4765 с частичным отщеплением бензойной кислоты. Фр. IV, т. кип. 147—149° (6 *мм*); 9,23 *г*; $_D^{19}$ 1,4775 .Кристаллический остаток 1 *г*.

После обработки фракций III и IV содовым раствором в эфире выделено из водного раствора, после подкисления, 4,0 *г* бензойной кислоты и 3,8 *г* гексилбензоата с т. кип. 122—123° (4 *мм*) из эфирного раствора.

Опыт 2. К 15,0 *г* винилгексилового эфира и 6,05 *г* бензойной кислоты добавлено 5 капель 1%-ного спиртового раствора HCl. При разгонке продуктов реакции выделено 10,92 *г* гексилэтилиденбензоата с т. кип. 135—135,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4875 (выход 88%). Элементарный анализ давал заниженное содержание водорода вследствие примеси бензойной кислоты, что подтверждалось анализом на активный водород. При попытке выделить в совершенно чистом виде гексилэтилиденбензоат повторными разгонками последний претерпел превращение в гексилбензоат. Так, из 21,8 *г* гексилэтилиденбензоата получено 11,0 *г* гексилбензоата с т. кип. 120,5—121,1° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4950. Аналогично ведет себя винилциклогексиловый эфир. Из 19,05 *г* эфира и 12,0 *г* бензойной кислоты возвращено 7,63 *г* винилциклогексилового эфира; т. кип. 49—50° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4200; получено 21,65 *г* циклогексилэтилиденбензоата (88,7%); т. кип. 140,0—140,5° (7 *мм*); n_D^{20} 1,5265. При повторных разгонках ацилаля выделено 11,65 *г* циклогексилбензоата с т. кип. 126,8—127° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5248.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза алкоксиэтилиденбензоатов (ацилалей) с выходами 80—90 и более процентов.

2. Этим методом впервые синтезированы соединения $CH_3CH(OR)OCO$-C_6H_5, где $R = (CH_3)_2CH$, C_4H_9, C_6H_{13}, C_6H_{11}, C_6H_5, p-$CH_3C_6H_4$, o-$CH_3C_6H_4$.

3. Соединения указанного типа с R-алкильным радикалом неустойчивы при хранении и чрезвычайно чувствительны к кислым реагентам и температуре.

4. P_2O_5 является весьма активным катализатором для полимеризации винилалкиловых эфиров.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. E. Kass, J. Amer. Chem. Soc. 69, 500 (1947).
2. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн и В. А. Нетерман, Докл. АН СССР 103, № 2, 265 (1955).
3. Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, Ж. орган. химии 18, 1689 (1948).
4. Beilstein, 9, 114 (1926).
5. Beilstein, 9, 113 (1926).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

А. М. ХОМУТОВ и М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 12. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И ВИНИЛАЦЕТАТА

Литературные данные о реакции сополимеризации винилацетата с простыми виниловыми эфирами несколько противоречивы. Например, Майо с сотрудниками, изучая сополимеризацию винилацетата с виниловым эфиром [1], пришли к выводу, что простые виниловые эфиры не сополимеризуются с винилацетатом, задерживают его полимеризацию и обрывают рост цепи. Шильдкнехт указывает [2], что ему удалось получить вязкие сополимеры простых виниловых эфиров и винилацетата. В связи с этим возникла необходимость в изучении реакционной способности простых виниловых эфиров при сополимеризации их с винилацетатом. Реакция сополимеризации винилацетата изучалась со следующими простыми виниловыми эфирами: винилэтиловым, винил-н. бутиловым и винилфениловым. Применялись инициаторы полимеризации: перекись бензоила и динитрил азоизомасляной кислоты. Указанные простые виниловые эфиры и инициаторы взяты, чтобы установить влияние химического строения их и образующихся сложных радикалов (I) и (II) на реакцию сополимеризации:

$$C_6H_5-COOCH_2-CH(OOCCH_3)- \quad (I)$$

$$CH_3-C(CH_3)(CN)-CH_2-CH(OOCCH_3)- \quad (II)$$

В соответствии с изложенным, изучена реакция сополимеризации винилэтилового эфира с винилацетатом при разных молярных соотношениях исходных мономеров в присутствии перекиси бензоила (табл. 1).

В этом случае сополимеризация наблюдается при содержании в реакционной смеси 50 мол.% и выше винилэтилового эфира. Увеличение содержания винилэтилового эфира в реакционной среде снижает выходы сополимеров и повышается обогащение сополимера звеньями винилэтилового эфира. По-видимому, винилэтиловый эфир значительно влияет на обрыв полимерной цепи, так как сополимеры получены в виде вязкой жидкости. Реакция сополимеризации винил-н. бутилового эфира и винилацетата в присутствии перекиси бензоила протекает более интенсивно. Получены сополимеры при молярном соотношении 1 : 3 винил-н. бутилового эфира и винилацетата, что для винилэтилового эфира не наблюдалось. Еще лучше идет реакция сополимеризации винил-н. бутилового эфира с винилацетатом в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (табл. 2).

Таблица 1

Выходы и состав сополимеров винилацетата (I) и винилэтилового эфира (II) в присутствии перекиси бензоила

Молярный состав мономеров в %		Выходы полимеров и сополимеров в %	С в %	Молярный состав звеньев в сополимере в %		Не вошедшие в сополимер исходные мономеры в %	
(I)	(II)			(I)	(II)	(I)	(II)
100	—	80,5	55,8	100	—	19,5	—
75	25	40,13	55,45	100	Сополимеров нет		
50	50	15,9	58,0	77,0	23,0	76,97	92,5
25	75	5,65	59,40	61,9	38,1	67,75	97,0
—	100		Не полимеризуется				

Таблица 2

Выходы и состав сополимеров винилацетата (I) и винил-н. бутилового эфира (II)

Молярный состав мономеров в %		Выходы полимеров и сополимеров в %	С в %	Молярный состав звеньев в сополимере в %		Не вошедшие в сополимер исходные мономеры в %	
(I)	(II)			(I)	(II)	(I)	(II)
100 *	—	80,5	55,8	100	—	19,5	—
75 *	25	21,1	57,68	89,1	10,9	74,27	90,4
50 *	50	23,3	59,92	77,2	22,8	62,6	88,8
50 **	50	54,0	61,10	70,12	29,88	22,1	66,54
50 ***	50	53,0	62,01	64,88	35,12	30,0	60,2

* Реакция сополимеризации инициировалась перекисью бензоила.
** Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты взят в количестве 0,2%.
*** Инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты взят в количестве 0,6%.

Сравнивая состав сополимеров, приведенных в табл. 1 и 2, можно отметить, что вхождение звеньев простых виниловых эфиров в цепь сополимера, примерно одинаково при инициировании реакции перекисью бензоила и выше при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты. Таким образом, вопреки установившемуся мнению [1], сополимеры винилацетата и простых виниловых эфиров получаются с выходами более 50%. Вхождение звеньев винилалкиловых эфиров в сополимер не превышает 50 мол.%, то же установлено для сополимеров винилалкиловых эфиров и сложных эфиров метакриловой и акриловой кислот [3]. Отсюда, по-видимому, можно сделать вывод, что сополимеры винилацетата и винилалкиловых эфиров имеют следующее строение:

$$-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OOCCH_3}{CH}-\right]_x-CH_2-\underset{\displaystyle OR}{CH}-\left[-CH_2-\underset{\displaystyle OOCCH_3}{CH}-\right]_y-\cdots$$

Для исследованных пар наблюдаются закономерности, установленные при сополимеризации простых виниловых эфиров и метилметакрилата [4]: с увеличением концентрации простых виниловых эфиров в реакционной среде уменьшаются выходы сополимеров и повышается содержание в них звеньев простых виниловых эфиров. Реакция сополимеризации винилацетата и винилфенилового эфира в присутствии перекиси бензоила не наблюдалась.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества применялись свежеперегнанные: винилацетат: т. кип. 72—73°; n_D^{20} 1,3958; d_4^{20} 0,934; винилэтиловый эфир: т. кип. 35,9°; n_D^{20} 1,3779, d_4^{20} 0,7531; винил-н. бутиловый эфир: т. кип. 93,5—93,7°; n_D^{20} 1,4028; d_4^{20} 0,7792; винилфениловый эфир: т. кип. 155°; n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9771.

Сополимеризация винилэтилового эфира и винилацетата в присутствии перекиси бензоила. Для сополимеризации взято 4,3 *г* винилацетата, 3,6 *г* винилэтилового эфира (эквимолекулярное соотношение), перекиси бензоила 0,2% от суммарного веса мономеров. Реакция сополимеризации проводилась в ампулах при 60±1° непрерывно в течение 760 час.; после окончания опыта ампулы охлаждались при 0°; они содержали вязкую жидкость. Разбавлением этой жидкости спиртами, бензолом, ацетоном, бензином, серным эфиром сополимеры осадить не удалось. Поэтому указанная жидкость выпаривалась под вакуумом; летучие продукты собраны в охлажденной ловушке (до —80°), а в колбе остался сополимер. Сополимер растворяли в этаноле, отливались пленки сополимера толщиной ~10 μ. Пленка измельчалась, обрабатывалась гексаном до отсутствия реакции на двойную связь. Сополимер сушился в вакууме до постоянного веса. Установлен элементарный состав сополимера, и рассчитано содержание в нем звеньев винилэтилового эфира и винилацетата. Определено содержание ацетатных групп в сополимере, и отсюда подсчитано, что в нем содержится 75% звеньев винилацетата.

Изучалась сополимеризация винилэтилового эфира и винилацетата при других молярных соотношениях. При 75 мол.% винилэтилового эфира и 25% винилацетата получены сополимеры и рассчитан их состав. Сополимеризация 75% винилацетата и 25% винилэтилового эфира не прошла; выделен только полимер винилацетата.

Сополимеризация винил-н.бутилового эфира и винилацетата в присутствии перекиси бензóила. Для сополимеризации взято 4,3 *г* винилацетата, 5,0 *г* винил-н. бутилового эфира и перекиси бензоила — 0,2% от веса мономеров. Условия полимеризации описаны выше. Сополимеры осаждались водой из ацетонового раствора. Затем следовала сушка в вакууме до постоянного веса измельченного сополимера. Определен элементарный состав сополимера и ацетатные группы. Изучалась сополимеризация смеси: 75 мол.% винилацетата и 25% винилбутилового эфира. Условия реакции, очистка и сушка сополимеров описаны выше. Выделен сополимер, который содержал 82,6% ацетатных групп.

Сополимеризация винилацетата и винил-н.бутилового эфира в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Для сополимеризации взято 2,31 *г* винилацетата и 2,69 *г* винилбутилового эфира. Молярное соотношение винилацетата к винилбутиловому эфиру 1 : 1. Инициатор применялся в количестве 0,2% от веса мономеров. Продолжительность полимеризации 96 час. Подобрать органический осадитель не удалось, поэтому сополимер осаждался водой. Затем сополимер измельчен, обработан гексаном и высушен до постоянного веса.

Элементарным анализом установлен состав сополимера. Найдено %: С 61,12; 61,08; Н 9,04; 8,84. Сополимер состоит из: звеньев винилацетата 66,86%; звеньев винилбутилового эфира 33,13%. Проведена сополимеризация 2,31 *г* винилацетата и 2,69 *г* винилбутилового эфира в присутствии 0,6% динитрила азоизомасляной кислоты. Условия реакции и очистка сополимеров проведена так же, как и в предыдущем опыте. Элементарным анализом установлен состав сополимера. Найдено %: С 62,05; 61,97; Н 8,99; 9,04. Сополимер имеет: весовых процентов звеньев винилацетата 61,35; весовых процентов звеньев винилбутилового эфира 38,65.

Взаимодействие винилацетата с винилфениловым эфиром в присутствии перекиси бензоила. Для сополимеризации взято 17,9 *г* винилацетата, 7,1 *г* винилфенилового эфира и 0,2% перекиси бензоила от суммар-

ного веса исходных мономеров. Продолжительность нагревания — 100 час. Содержимое ампул слегка пожелтело и внешне не изменилось. Предварительная проба показала, что содержимое ампулы перегоняется полностью без остатка. Перегонка основной массы продуктов проведена под вакуумом с ловушками. Вещество перегналось полностью и в перегонной колбе остатка не получено, т. е. полимеров и сополимеров не обнаружено. Собранная жидкость перегонялась вторично: фракция I, т. кип. 72—73°; n_D^{20} 1,3[illegible]; выделено 13,7 *г*, соответствует винилацетату; фракция II, т. кип. 153—154°; n_D^{20} 1,5218; выделено 7,8 *г*, представляет винилфениловый эфир.

ВЫВОДЫ

1. Получены сополимеры винилалкиловых эфиров с винилацетатом.
2. Увеличение числа атомов С в алкоксильной группе простых виниловых эфиров способствует реакции сополимеризации.
3. Сложный радикал, образованный с участием динитрила азоизомасляной кислоты, значительно повышает реакционную способность простых виниловых эфиров при сополимеризации их с винилацетатом.
4. Винилфениловый эфир с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила не полимеризуется.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Mayo и др., J. Amer. Chem. Soc. 70, 1523 (1948).
2. К. Шильдкнехт, Мономеры, [illegible], М., 1953, стр. [illegible]55.
3. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, [illegible]
4. М. Ф. Шостаковский и А. М. Хомутов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 924

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ, Г. П. ГОРУШКИНА и Б. П. ФЕДОРОВ

НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛ-2-ТЕНИЛСУЛЬФИДА

При попытке получить этил-[5-(β-оксиэтил)-2-тенил]сульфид действием окиси этилена на продукт взаимодействия н. бутиллития и этил-2-тенилсульфида (I) мы не достигли определенного результата. Это могло быть связано, в частности, с тем, что металлирование этого сульфида протекает не в направлении замещения водорода в тиофеновом кольце. Для такого рода сомнений имелись основания и в том наблюдении, что метилфенилсульфид при металлировании н.бутиллитием и последующем действии углекислоты дает фенилмеркаптоуксусную кислоту, между тем как анизол в тех же условиях образует о-метоксибензойную кислоту [1]. Однако результаты опытов, описанные ниже, подтвердили сделанное нами вначале предположение, что образующееся при действии н.бутиллития на этил-2-тенилсульфид (I) в выбранных нами условиях литийпроизводное содержит металл в тиофеновом кольце. Именно, действием углекислоты на это литийорганическое соединение мы получили алкилкарбокситенилсульфид с т. пл. 79—80° и из него окислением — сульфон с т. пл. 168—169°.

Исходя из предположения, что карбоксил только что упомянутого соединения находится в положении «2» тиофенового кольца, отвечая формуле (III), мы сделали попытку получить этот сульфон из этил-(5-бром-2-тенил)сульфона (V), приготовленного из соответствующего сульфида (IV). Однако опыт показал, что в веществе (V) не удается заместить бром на литий при помощи н.бутиллития или же на нитрильную группу при нагревании с полуцианистой медью. Поэтому мы избрали другой путь доказательства строения сульфона с т. пл. 168—169°, а следовательно, и кислоты с т. пл. 79—80°. Именно эта кислота была окислена при помощи перманганата калия в тиофендикарбоновую кислоту (VI), диметиловый эфир (VII) которой плавился при 145—146°. Из тиофендикарбоновых кислот лишь 2,5-тиофендикарбоновая кислота образует диметиловый эфир с такой температурой плавления [2, 3]. Отсюда вытекает строение кислоты с т. пл. 79—80° и сульфона с т. пл. 168—169° как соединений, содержащих заместители в положениях «2» и «5», следовательно, отвечающих формулам (II) и (III).

Рассмотренные превращения иллюстрируются схемой на стр. 2022.

В поисках иных путей доказательства строения указанных соединений нами были изучены некоторые другие превращения этил-2-тенилсульфида и этил-2-тенилсульфона (VIII), в частности, ацетилирование последнего. Действием хлористого ацетила в присутствии хлорного олова из сульфона (VIII) было получено соответствующее ацетильное производное (IX) с т. пл. 111—112° и из него — окислением перманганатом калия — кислота состава $C_7H_6O_3S$ с т. пл. 203,5—204,5°. Здесь следует указать, что попытка окислить вещество (IX) при помощи гипохлорита натрия привела нас к трудно разделимой смеси продуктов, содержавшей хлор.

В соответствии с составом кислоты с т. пл. 203,5—204,5° и с указанной последовательностью превращений можно было полагать, что она представляет собой 5-ацетил-2-тиофенкарбоновую кислоту (X). Однако,

Схема

согласно данным Хартафа и Козак [4], кислота такого строения, полученная ими окислением 2,5-диацетилтиофена гипохлоритом натрия, плавится при 142—143°. В цитируемой работе не имеется данных элементарного анализа выделенной авторами кетокислоты и, поскольку 2,5-диацетилтиофен при окислении тем же реагентом образует соответствующую дикарбоновую кислоту [4], чистота соединения с т. пл. 142—143°, выделенного упомянутыми исследователями, может быть поставлена под сомнение.

Тем не менее мы решили убедиться в правильности приписываемого нами строения кислоте с т. пл. 203,5—204,5° как соединению, отвечающему формуле (X); с этой целью она была восстановлена, по Кижнеру, до этилтиофенкарбоновой кислоты. С другой стороны, независимым путем [окислением 5-этил-2-ацетотиенона (XII)] нами была получена кислота (XI). Последняя, как и кислота, образовавшаяся при восстановлении кетокислоты (X), и, наконец, их смесь плавились при одной и той же температуре 67—68°. Тем самым было установлено, что упомянутая кислота с т. пл. 203,5—204,5° действительно представляет собой 5-ацетил-2-тиофенкарбоновую кислоту (X) и что, при ацетилировании сульфона (VIII) в присутствии хлорного олова ацетильная группа вступает в положение «5». Указанные превращения иллюстрируются следующей схемой:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил-2-тенилсульфид (I). Смесь 22 *г* этилмеркаптана (т. кип. 34—37°), 8,2 *г* натрия в 80 *мл* абс. этилового спирта и 44 *г* 2-хлорметилтиофена [т. кип. 77,5—78° (18 *мм*); n_D^{20} 1,5631] нагревалась на водяной бане при размешивании в течение 3 час. При разбавлении смеси 250 *мл* воды выделилось масло, которое было извлечено эфиром. Эфирный раствор промыт водой, высушен и остаток перегнан. Выход сульфида 46 *г* (67,3%); т. кип. 93—94° (9 *мм*); n_D^{20} 1,5662. По литературным данным [5]: т. кип. 66—69° (3 *мм*).

Изоамил-2-тенилсульфид. Из смеси 7,8 *г* изоамилмеркаптана (т. кип. 114—115.5°), 1,72 *г* натрия в 30 *мл* абс. этилового спирта и 6,13 *г* 2-хлорметилтиофена по способу, описанному выше (см. также [6]), получено 7,8 *г* (выход 85,2%) сульфида с т. кип. 90—91° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5339. Найдено %: C 59,69; 59,93; H 8,28, 8,44; S 31,88; 31,78. $C_4H_3SCH_2SC_5H_{11}$. Вычислено %: C 59,96; H 8,03; S 32,00.

Этил-2-тенилсульфоксид. 15,8 *г* этил-2-тенилсульфида в 30 *мл* ледяной уксусной кислоты нагревали с 30 *мл* 30%-ной перекиси водорода при 60—70° в течение 6 час. К охлажденному до 2—3° маслу, оставшемуся после отгонки уксусной кислоты при разрежении, был прибавлен равный объем спирта. Выпавший неочищенный этил-2-тенилсульфон (3,16 *г*) с т. пл. 38—40° был отфильтрован, а спиртовый фильтрат после разбавления водой извлечен эфиром. Эфирная вытяжка, промытая 1%-ным раствором соды и водой, была высушена сульфатом магния, эфир отогнан. При перегонке остатка было собрано масло в количестве 2,2 *г* с т. кип. 174—178° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5805. Найдено: C 48,06; 47,84; H 5,86; 5,76; S 36,18; 36,14%. $C_4H_3SCH_2SOC_2H_5$. Вычислено: C 48,27; H 5,74; S 36,70%.

Этил-2-тенилсульфон (VIII) был получен из 30 *г* этил-2-тенилсульфида в 90 *мл* ледяной уксусной кислоты окислением при помощи 60 *мл* 34%-ной перекиси водорода при 70—75° в течение 15 час. Оставшаяся после отгонки уксусной кислоты при разрежении кристаллическая масса в количестве 31,5 *г* была извлечена эфиром в аппарате Сокслета. При этом на дне колбы выделился маслянистый продукт, который был растворен прибавлением 500 *мл* эфира. Эфирная вытяжка, промытая 2%-ным раствором бикарбоната натрия и водой, была высушена сульфатом магния, эфир отогнан. Получено 23 *г* (выход 64%) сульфона с т. пл. 51—53°. После перекристаллизации из этилового спирта вещество плавилось при 55—56°. Найдено: C 44,57; 44,39; H 5,36; 5,21; S 33,03; 33,01%. $C_4H_3SCH_2SO_2$-C_2H_5. Вычислено: C 44,22; H 5,26; S 33,68%.

Этил-(5-бром-2-тенил)сульфид (IV). К спиртовому раствору этилмеркаптида, приготовленному из 3,4 *г* Na, 8,8 *г* (10,6 *мл*) этилмеркаптана в 100 *мл* этилового спирта, прибавлялись при размешивании 33,6 *г* 5-бром-2(хлорметил)тиофена [т. кип. 75—77° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5983]; температура реакционной жидкости повысилась до 70—72° за счет теплоты реакции. После кипячения в течение часа и ночи стояния реакционная смесь была вылита в 600 *мл* воды. Выделившееся масло экстрагировалось бензолом, бензольная вытяжка промывалась водой. Оставшееся после высушивания хлористым кальцием и отгонки растворителя масло несколько раз фракционировалось при разрежении; собрана фракция с т. кип. 97—98° (3 *мм*) и n_D^{20} 1,5970. Найдено: C 35,77; 35,80; H 3,99; 3,83; S 27,04; 26,85%. $BrC_4H_2SCH_2SC_2H_5$. Вычислено: C 35,46; H 3,82; S 27,02%.

Этил-(5-бром-2-тенил)сульфон (V) получен действием в течение 4 час. 10 *мл* 34%-ной перекиси водорода при 65—68° на 6,4 *г* вещества (IV) в 25 *мл* ледяной уксусной кислоты. Выпавшие после разбавления 20 *мл* воды и охлаждения бесцветные кристаллы были отфильтрованы и промыты разбавленным спиртом (1 : 1). Получено 5,6 *г* (выход 77,4%) сульфо-

на с т. пл. 61—63°; после кристаллизации из разбавленного спирта он плавился при 62—63°. Найдено: С 30,89; 31,14; Н 3,25; 3,20; S 23,07%. $BrC_4H_2SCH_2SO_2C_2H_5$. Вычислено: С 31,24; Н 3,38; S 23,81%.

5-(Этилмеркаптометил)-2-тиофенкарбоновая кислота (II). н.Бутиллитий получен прибавлением 34,2 *г* (0,25 *М*) н.бромистого бутила в 50 *мл* абсолютного эфира в токе азота к 3,5 *г* (0,5 *М*) лития в 100 *мл* абс. эфира. В отфильтрованной жидкости было определено титрованием [7] количество бутиллития; оно составило 8,75 *г* (0,137 *М*). К этому раствору бутиллития было прибавлено при —5—0° в течение 15 мин. в токе азота 21,6 *г* (0,137 *М*) этил-2-тенилсульфида в 100 *мл* абсолютного эфира; смесь перемешивалась в течение 2 час. и затем в нее было введено 100 *г* сухого льда. При последующем разложении водой и отделении эфирного слоя получен водный раствор, который был проэкстрагирован эфиром и подкислен разбавленной соляной кислотой. Выделившееся частично закристаллизовавшееся масло было растворено в эфире, и эфирный раствор высушен хлористым кальцием. После испарения эфира получено 14,7 *г* (выход ~ 53%) неочищенной карбоновой кислоты в виде коричневых кристаллов. После перекристаллизации из петролейного эфира кислота (II) получается в виде светло-желтых кристаллов с т. пл. 79—80°. Найдено: С 47,55; 47,47; Н 5,04; 4,81; S 31,48, 31,63%. $C_5H_2SCH_2C_4H_2S$ — COOH. Вычислено: С 47,52; Н 4,98; S 31,65%. Найденный эквивалент нейтрализации 203; вычислено 202,2.

5-(Этилсульфонилметил)-2-тиофенкарбоновая кислота (III) была получена из 1 *г* сульфида (II) в 8 *мл* ледяной уксусной кислоты окислением при помощи 3 *мл* 34%-ной перекиси водорода при 60—75° в течение 6 час. После стояния в течение ночи сульфон выкристаллизовался в количестве 0,31 *г* (выход ~27%) в виде блестящих светло-желтых игл с т. пл. 168—169°; они были отфильтрованы и промыты уксусной кислотой. Из фильтрата после отгонки уксусной кислоты при разрежении было выделено еще 0,52 *г* сульфона в менее чистом состоянии. Найдено: С 41,08; 41,33; Н 4,26; 4,14; S 27,61; 27,57%. $C_2H_5SO_2CH_2C_4H_2SCOOH$. Вычислено: С 41,01; Н 4,30; S 27,37%. Найденный эквивалент нейтрализации 230,5 вместо вычисленного 234,2.

Окисление 5-(этилмеркаптометил)-2-тиофенкарбоновой кислоты. К раствору 1,5 *г* кислоты (II) в 50 *мл* воды, содержащей 1 *г* NaOH, прибавлен при нагревании до 40—50° в течение 2 час. раствор 4 *г* $KMnO_4$ в 200 *мл* воды. После восстановления избытка перманганата калия бисульфитом натрия отфильтрованный раствор был подкислен разбавленной серной кислотой. При этом было выделено 0,62 *г* (выход ~50%) 2,5-тиофендикарбоновой кислоты (VI) с т. раз. 323—324°; после перекристаллизации из воды вещество плавилось в запаянном капилляре при 332—333°. По Хартафу и Козак [2], 2,5-тиофендикарбоновая кислота плавится при 358,5—359,5° (в запаянном капилляре); по литературным данным [3] вещество, не плавясь, возгоняется. Найденный эквивалент нейтрализации 86,3; вычислено 86,0.

Диметиловый эфир-2,5-тиофендикарбоновой кислоты (VII). К раствору 0,4 *г* 2,5-тиофендикарбоновой кислоты с т. пл. 324° в 4 *мл* 20%-ного аммиака был прибавлен раствор 0,5 *г* азотнокислого серебра в 5 *мл* воды. Полученный раствор серебряной соли был упарен на водяной бане досуха. Высушенная и тонко измельченная серебряная соль нагревалась на водяной бане с 5.8 *г* йодистого метила в течение 6 час. Реакционная смесь, обработанная эфиром, отфильтрована от твердого остатка. После отгонки эфира и избытка йодистого метила остался диметиловый эфир 2.5-тиофендикарбоновой кислоты с т. пл. 143—145°. После перекристаллизации из этилового спирта это вещество плавилось при 145—146°. По литературным данным: [2] т. пл. 145—145 5°; [3] 147°; [8] 148,5—149,5°; [9] 147—148°. Найдено: С 47,81; 47,96; Н 3,93; 3,93; S 15,71; 15,71%. C_4H_2S-$[COOCH_3]_2$. Вычислено: С 48,0; Н 4,05; S 15,98%.

Этил-(5-ацетил-2-тенил)сульфон (IX). К раствору 8 *г* этил-2-тенилсульфона (VIII) в 100 *мл* хлорбензола прибавлено 3,4 *мл* (3,92 *г*) хлористого ацетила и после охлаждения до —3—0° при перемешивании постепенно приливался раствор 4,8 *мл* (10,9 *г*) хлорного олова в 20 *мл* хлорбензола с такой скоростью, чтобы температура не повышалась выше 0°. После перемешивания в течение 3 час. при 18—20° смесь приняла лиловый цвет; к ней затем прибавлено 70 *мл* воды; нижний слой отделен, и водный слой проэкстрагирован хлорбензолом. Объединенные хлорбензольные растворы были промыты 3%-ным раствором соды, затем водой, высушены хлористым кальцием и хлорбензол отогнан при разрежении; оставшееся масло быстро закристаллизовалось. После многократной обработки горячим эфиром осталось кристаллическое вещество в количестве 5,2 *г* (выход ~ 53%); т. пл. 104—106°. Перекристаллизованный из этилового спирта кетон плавился при 111—112°. Найдено: C 46,02; 46,16; H 4,91; 5,18; S 27,92; 27,62%. $CH_3COC_4H_2SCH_2SO_2C_2H_5$. Вычислено: C 46,55; H 5,17; S 27,58%.

Оксим кетона (IX). Смесь 0,6 *г* кетона (IX) в 6,6 *мл* этилового спирта, 0,36 *г* NH_2OHHCl в 1,5 *мл* воды и 0,63 *г* KOH в 1,5 *мл* воды нагревалась на водяной бане в течение 2,5 час. Смесь разбавлена 10 *мл* воды и отфильтрована от нерастворившегося осадка. После подкисления разбавленной серной кислотой выпало 0,31 *г* оксима с т. пл. 152—156°; после перекристаллизации из этилового спирта он плавился при 161,5—162,5°. Найдено: C 44,09; 44,15; H 5,29; 5,19; S 25,79; 26,02; N 5,68%. $CH_3C(N{\cdot}OH)$-$C_4H_2SCH_2SO_2C_2H_5$. Вычислено: C 43,71; H 5,29; S 25,92; N 5,67%.

Окисление этил-(5-ацетил-2-тенил)сульфона. 3 *г* сульфона (IX) окислены путем добавления в течение 1,5 час. раствора 4,4 *г* $KMnO_4$ в 120 *мл* воды при 53—55°. После подкисления до слабо кислой реакции и обработки реакционной смеси бисульфитом натрия раствор профильтрован и частично упарен. При охлаждении выделились кристаллы в количестве 0,9 *г* (выход ~35%) с т. пл. 202,5—203°. После перекристаллизации из воды 5-ацетил-2-тиофенкарбоновая кислота (X) плавилась при 203,5—204,5°. По Хартафу и Козак [4], для этой кислоты дается т. пл. 142—143°. Найдено: C 49,61; 49,63; H 3,54; 3,49; S 18,93; 18,67%. $CH_3COC_4H_2$-$SCOOH$. Вычислено: C 49,39; H 3,58; S 18,82%. Найденный эквивалент нейтрализации 170; вычислено 170,2.

Оксим этой кетокислоты (X) был получен кипячением в течение 2 час. смеси растворов 0,74 *г* (X) в 9 *мл* этилового спирта, 0,56 *г* NH_2OHHCl в 2,5 *мл* воды и 0,69 *г* KOH в 2,5 *мл* воды. Выделившийся после подкисления осадок был отфильтрован и высушен, получено 0,6 *г* оксима с т. пл. 235°. После перекристаллизации из 85%-ного спирта оксим плавился при 236°. Найдено: C 45,12; 45,22; H 3,85; 4,09%. $CH_3C(NOH)C_4H_2SCOOH$. Вычислено: C 45,40; H 3,78%.

5-Этил-2-тиофенкарбоновая кислота (XI) из кетокислоты (X). Раствор 0,35 *г* кетокислоты, описанной в предшествующем опыте, в 25 *мл* этиленгликоля восстанавливался, по Кижнеру, при помощи 3 *г* гидразингидрата при нагревании до 145° в течение 45 мин. Продукт реакции затем был омылен 1,6 *г* KOH при нагревании до 190—193° в течение 2,5 час. К смеси, оставшейся после удаления гликоля перегонкой при разрежении, прибавлена разбавленная серная кислота до слабо кислой реакции. Из охлажденного раствора выпало вещество с т. пл. 54—64°. После перекристаллизации из воды полученная 5-этил-2-тиофенкарбоновая кислота плавилась при 67—68°; температура плавления смешанной пробы с заведомым образцом (см. ниже) 67—68°. Найденный эквивалент нейтрализации 158,5; вычислен 154,2.

5-Этил-2-тиофенкарбоновая кислота из (XII). 5-Этил-2-ацетотиенон [т. кип. 123—125° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5500; по литературным данным: т. кип. 67° (0,2 *мм*); n_D^{20} 1,5516 [10];, 121—123° (13 *мм*) [11]] окислен общеприня-

тым способом в водном растворе гипохлоритом натрия. Из 7,7 *г* кетона получилось 4,5 *г* (выход 58%) 5-этил-2-тиофенкарбоновой кислоты (XI) с т. пл. 63—66,5°. После перекристаллизации из воды вещество плавилось при 67,5—68,5° (по литературным данным: т. пл. 69,5° [12]; 71° [3]). Найдено: С 54,01; 54,01; Н 4,97; 4,98; S 20,42; 20,45%. $C_2H_5C_4H_2SCOOH$. Вычислено: С 53,80; Н 5,18; S 20,50%. Найден эквивалент нейтрализации 157,4; вычислен 156,2.

ВЫВОДЫ

1. Этил-2-тенилсульфид металлируется при помощи н.бутиллития в положение 5. Строение 5-(этилмеркаптометил)-2-тиофенкарбоновой кислоты установлено превращением ее в диметиловый эфир-2,5-тиофендикарбоновой кислоты.

2. При ацетилировании этил-2-тенилсульфона при помощи хлористого ацетила и в присутствии хлорного олова ацетильная группа вступает в положение 5. Строение образующегося при этом соединения, как этил-(5-ацетил-2-тенил)сульфона, доказано превращением его в 5-этил-2-тиофенкарбоновую кислоту.

3. Бром в этил-(5-бром-2-тенил)сульфоне не обменивается на литий при взаимодействии с н. бутиллитием и не замещается на нитрильную группу при нагревании с полуцианистой медью.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, F. Webb, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 987 (1940).
2. H. Jackel, Ber. **19**, 190 (1886).
3. K. Schleicher, Ber. **18**, 3018 (1885).
4. H. Hartough, A. Kosak, J. Amer. Chem. Soc. **69**. 1012 (1947).
5. F. Kipnis, J. Ornfelt, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3571 (1949).
6. Б. Федоров и И. Савельева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1950**, 225.
7. H. Gilman, A. Haubein, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944); см. также К. Кочетков и Т. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений лития, натрия, калия, рубидия и цезия, Изд. АН СССР, 1949.
8. J. Griffing, L. Salisbury, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 3416 (1948).
9. H. Hartough, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1355 (1947).
10. H. Hartough, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4033 (1951).
11. W. Steinkopf, H. Frommel, J. Leo, Liebigs Ann. Chem. **546**, 199 (1941).
12. P. Cagniant, M-me P. Cagniant, Bull. Soc. chim. France 713 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. И. ГОРШКОВ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 1,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТЕН-1-ОНА-5, КОРИЧНОГО АЛЬДЕГИДА И 2-МЕТИЛГЕПТЕН-2-ОНА-6 НА ЦИНКОВОМ И ЦИНК-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

Недавно было установлено, что цинковый и цинк-медный контакты при атмосферном давлении избирательно катализируют восстановление карбонильной группы окиси мезитила и кротонового альдегида, но остаются инертными в отношении реакции гидрирования их двойной C=C-связи [1, 2]. Эта избирательность каталитического действия цинка является исключительно важным фактом. Все контакты реакций восстановления катализируют в первую очередь гидрирование этиленовой связи, либо этиленовой и карбонильной одновременно. Известно лишь единственное исключение: Тьюлей и Адамс [3] показали, что катализатор окись платины — платиновая чернь, адсорбировавший смесь солей цинка и двувалентного железа, избирательно катализирует гидрирование коричного альдегида в коричный спирт. Аналогичные результаты были получены при восстановлении цитраля [4] и α-фурилакролеина [5]. Однако специфичность его действия проявляется только при определенных относительных количествах альдегида (кетона), катализатора, солей железа и цинка. В каждом конкретном случае необходимо предварительно определить требуемые оптимальные соотношения компонентов.

В настоящей работе исследовалось влияние структуры непредельного альдегида (кетона) на направление процесса. С этой целью изучалось восстановление 1,3-диметилциклопентен-1-она-5, коричного альдегида и 2-метилгептен-2-она-6. В первых двух соединениях двойные связи C = C- и C = O-групп сопряжены между собой, а в третьем — изолированы. Полученные результаты показывают, что и в этих соединениях сопряженная карбонильная группа восстанавливается избирательно: содержание карбонильных групп в катализате снижается, а его непредельность остается неизменной. Однако при температурах выше 70—80° содержание этиленовых связей в катализате также начинает убывать. В этом сказывается другая особенность цинковых контактов: их способность катализировать реакцию изомеризации непредельного спирта в насыщенный альдегид или кетон [6]. По аналогии можно предположить, что и в данном случае двойная C = C-связь восстанавливается не непосредственно, а через промежуточное образование непредельного спирта. Другой причиной уменьшения непредельности катализата при более высоких температурах, возможно, является склонность образующихся непредельных спиртов к полимеризации.

Совершенно иной результат был получен при гидрировании 2-метилгептен-2-она-6. Оказалось, что изолированная этиленовая связь также гидрируется на цинковом и цинк-медном катализаторах, и притом в первую очередь, а карбонильная — во вторую. Столь резкое отличие в поведении этих соединений, по-видимому, обусловлено наличием системы сопряженных C = C- и C = O-связей в первых двух из них и ее отсутствием в третьем соединении.

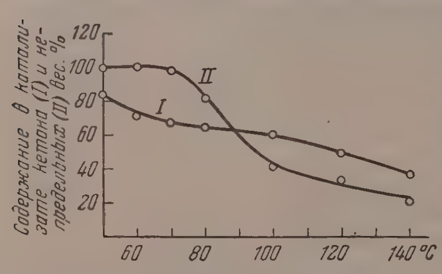
Полученные данные позволяют предположить, что в процессе восстановления альдегиды и кетоны ориентируются к поверхности цинкового катализатора своей карбонильной группой таким образом, что сопряженная с ней этиленовая группа не может активироваться на катализаторе.

Аналогично ориентируются и образующиеся при восстановлении непредельные спирты. Наоборот, изолированная C = C-группа, удаленная от карбонильной группы, вероятно, адсорбируется на катализаторе сильнее, чем карбонильная, и поэтому гидрируется первой. Цинк-медный катализатор в исследованных реакциях ведет себя так же, как и цинковый. В недавно опубликованной работе Сайто [7] показал, что кобальт, нанесенный на цинк методом вытеснения, избирательно восстанавливает нитрильную группу в циклоалкенилацетонитрилах, не затрагивая двойные C = C-связи. Таким образом, и кобальт и медь в комбинации с цинком утрачивают свою способность гидрировать этиленовую связь и приобретают специфичность цинка. Наоборот, никель, нанесенный на цинк методом вытеснения [8], сохраняет способность восстанавливать в первую очередь C = C-связь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились как в проточных условиях при атмосферном давлении, так и при повышенном давлении во вращающемся автоклаве. Катализатор готовился выщелачиванием сплава Zn — Al (50 : 50 вес.) или Zn — Cu — Al (17 : 33 : 50 вес.) 3%-ным водным раствором гидроокиси натрия. В опытах при атмосферном давлении объем катализатора составлял 125 *мл*, высота слоя 135 *мл*, скорость подачи гидрируемого соединения 0,3 *мл/мин*. На одной порции катализатора проводилось 2—3 опыта. О направлении процесса судили по изменению содержания в катализате C = O- и C = C-групп. Из аналитических данных ориентировочно рассчитывался состав катализата при различных температурах, приведенный в таблицах. Примеры расчетов даны в работе [1].

Содержание кетона в катализатах опытов по восстановлению гептенона определялось методом оксимирования 0,5 *N* раствором солянокислого гидроксиламина в 60%-ном этиловом спирте в присутствии 0,5 *N* спиртового раствора едкого натра при нагревании в течение часа. В случае восстановления циклопентенона и коричного альдегида содержание кетона или альдегида в катализате определялось методом оксимирования с применением 2*N* спиртового раствора гидроксиламина при нагревании в течение 2 час. Содержание непредельных в катализатах опытов с гептеноном и коричным альдегидом определялось методом бромирования, а в случае циклопентенона — по расходу водорода на гидрирование навески продукта в 95 %-ном этаноле в присутствии скелетного никелевого катализатора при 20°.



Фиг. 1. Восстановление 1, 3-диметилциклопентен-1-она-5 на цинковом катализаторе

Восстановление 1,3-диметилциклопентен-1-она-5. Циклопентенон имел т. кип. 55° при 10 *мм* рт. ст.; n_D^{20} 1,4670; d_4^{20} 0,9423. Результаты опытов, проведенных при различных температурах, даны в табл. 1 и на фиг. 1.

Из табл. 1 видно, что алициклический кетон с системой сопряженных C = C- и C = O-связей ведет себя подобно ненасыщенному алифатическому кетону [1, 2]. При температурах ниже 70° избирательно восстанавливается C = O-группа

$$\text{1,3-диметилциклопентен-1-он-5 (}CH_3\text{, =O)} \xrightarrow[Zn]{+H_2} \text{1,3-диметилциклопентен-1-ол-5 (}CH_3\text{, OH)} \quad (1)$$

Таблица 1

Номер опыта	Температура в °С	Определено в катализате в вес. %		Состав катализата в вес. %			
		кетонов	непредельных	1,3-диметилциклопентен-1-она-5	1,3-диметилциклопентен-1-ола-5	1,3-диметилциклопентанона-5	1,3-диметилциклопентанола-5
			На цинковом катализаторе				
1	50	84,6	100,0	85	15	0	0
2	60	72,1	100,0	72	28	0	0
3	70	69,2	97,3	66	31	3	0
4	80	66,3	84,1	50	34	16	0
5	100	60,8	42,2	3	39	58	0
6	120	50,0	35,2	0	35	50	15
7	140	37,5	22,0	0	22	37	40
			На цинк-медном катализаторе				
8	60	78,0	100,0	78	22	0	0
9	80	71,0	88,6	58	29	11	0
10	100	63,0	83,5	47	37	16	0

При более высоких температурах начинает уменьшаться содержание в катализате не только кетонов, но и непредельных. По аналогии с предыдущим [1] можно предположить, что образующийся в стадии (1) непредельный спирт быстро изомеризуется в насыщенный кетон

$$\text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{—OH} \xrightarrow{\text{Zn}} \text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{=O} \qquad (2)$$

который далее восстанавливается в предельный спирт

$$\text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{=O} \xrightarrow[\text{Zn}]{+\text{H}_2} \text{CH}_3\text{—C}_5\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{—OH} \qquad (3)$$

Аналогично протекает процесс на цинк-медном катализаторе.

С целью повышения степени восстановления циклопентенона при 50°, когда изомеризация еще не имеет места, был проведен опыт под давлением во вращающемся автоклаве. Циклопентенона было взято 5 *мл*, этилового спирта 20 *мл*, объем цинкового катализатора 50 *мл*, продолжительность нагревания час. В катализате было определено 45% кетона и 93% непредельных. Таким образом, избирательность действия цинкового катализатора сохраняется и под высоким давлением водорода.

Восстановление коричного альдегида. Коричный альдегид имел т. кип. 130° (20 *мм*); n_D^{20} 1,6235; d_4^{20} 1,0584. Вначале были проведены опыты в проточных условиях при атмосферном давлении. Из табл. 2 видно, что при повышении температуры от 60 до 100° содержание альдегида в катализате постепенно уменьшается, тогда как его непредельность не изменяется. Однако и при 100° степень восстановления невелика, всего 11%. Поэтому исследовалась возможность повышения степени восстановления альдегида под давлением. Опыты проводились во вращающемся автоклаве объемом 250 *мл*, в который загружалось 10 *мл* альдегида, 30 *мл* спирта и 50 *мл* катализатора. Продолжительность опыта 1 час. Из табл. 2 видно, что под давлением в 30 *атм* уже при 64° степень восстановления альдегида составила 35%. Дальнейшее повышение давления до 100 *атм* ока-

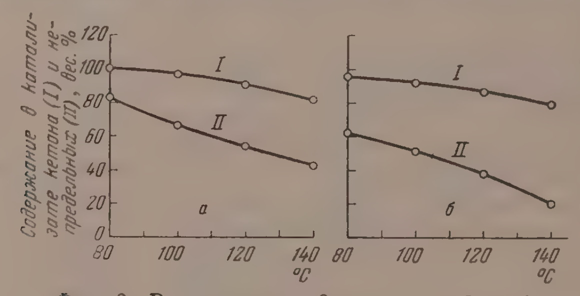
зало менее эффективное действие: степень восстановления альдегида возросла только до 43,7%. Последующие опыты были проведены в сходных условиях и имели целью выяснить влияние продолжительности контакта

Таблица 2

Номер опыта	Температура в °C (p в *атм*)		Продолжит. в часах	Определено в катализате в вес. %		Состав катализата в вес. %		
				альдегида	непредельных	коричного альдегида	коричного спирта	фенилпропионового альдегида
11	60	(*атм*)	1	95,6	99,7	96	4,0	0
12	80	»	1	92,5	99,5	92	8	0
13	100	»	1	89,0	99,5	89	11	0
14	40	(10)	1	95,2	100	95	5	0
15	40	(16)	1	80,9	96,3	77	20	3
16	64	(30)	1	64,8	94,1	59	35	6
17	64	(100)	1	56,3	89,0	45	44	11
18	50	(50)	2	60,5	97,5	58	40	2
19	50	(50)	3	57,0	95,2	53	42	3
20	50	(50)	4	50,4	93,4	43	50	7

восстанавливаемого вещества с катализатором. Из табл. 2 видно, что увеличение продолжительности реакции до 3—4 час. не сказывается сильно на степени восстановления альдегида. Особенно интересно, что при гидрировании коричного альдегида под давлением, как и в случае циклопентенона, первой восстанавливается карбонильная группа. Так, например, на цинковом катализаторе при 64° и 30 *атм* содержание альдегида в катализате снизилось до 64,8%, а содержание непредельных — только до 94.1%. На цинк-медном катализаторе при 50° и 50 *ати* содержание альдегида в катализате уменьшилось до 50,4%, а непредельных — только до 93,4%. При 50° и ниже этиленовая связь почти совсем не гидрировалась.

Катализаты опытов с коричным альдегидом, проведенные под давлением, были подвергнуты фракционированию. Сначала был отогнан растворитель при атмосферном давлении, затем отобрана фракция с т. кип. 136—138° (25 *мм*). Полученный продукт имел т. пл. 26°. Чистый коричный спирт плавится при 32°. Анализ показал, что в полученном продукте не содержится альдегида, а его непредельность, считая на образовавшийся коричный спирт, составляет 92%. Таким образом, свойства выделенного нами вещества близки к свойствам коричного спирта, в котором содержится также некоторое количество примесей.



Фиг. 2. Восстановление 2-метилгептен-2-она-6:
а—на цинковом катализаторе; *б* — на цинк-медном катализаторе

Восстановление 2-метилгептен-2-она-6. Опыты проводились при атмосферном давлении по той же методике, что и с циклопентеноном. Кетон имел т. кип. 54—56° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4404; d_4^{20} 0,8151. Из табл. 3 и фиг. 2 вид-

но, что как на цинковом, так и на цинк-медном катализаторе первой гидрируется двойная C=C-связь и в значительно меньшей степени C=O-группа. При всех температурах содержание непредельных в катализате

Таблица 3

Номер опыта	Температура в °C	Определено в катализате в вес. %		Состав катализата в вес. %		
		кетонов	непредельных	2-метилгептен-2-она-6	2-метилгептен-2-ола-6	2-метилгептанона-6
На цинковом катализаторе						
21	80	99,5	83,5	83	0,5	16
22	100	97,0	63,0	60	3	37
23	120	95,1	55,2	50	5	45
24	140	82,4	42,3	24	18	58
На цинк-медном катализаторе						
25	80	96,8	60,1	57	3	40
26	100	92,5	52,6	45	7	47
27	120	89,6	37,6	27	10	62
28	140	80,7	21,6	3	19	78

снижается значительно быстрее, чем кетонов, т. е. основным продуктом реакции является насыщенный кетон

$$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow[Zn]{+H_2} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$$

Полученный семикарбазон после перекристаллизации из спирта имел т. пл. 154°; по литературным данным [9]: 155°.

Выражаем нашу благодарность Л. Д. Бергельсону и А. Н. Елизаровой за предоставление ценных препаратов.

ВЫВОДЫ

1. Изучалось влияние структуры непредельных альдегидов и кетонов на направление реакции гидрирования в присутствии цинкового и цинк-медного катализаторов.

2. В присутствии цинкового и цинк-медного катализаторов селективно восстанавливается только C = O-группа, сопряженная с группой C = C. Избирательность действия катализатора сохраняется и под высоким давлением водорода. Изолированная двойная C = C-связь на этих катализаторах, как и на других, гидрируется первой.

3. Восстановление α,β-непредельных альдегидов и кетонов сопровождается реакцией изомеризации образующихся непредельных спиртов в насыщенный кетон или альдегид.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7. III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 378.
2. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 640.
3. W. Tuley, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 47, 3061 (1925).

4. R. Adams, B. S. Garwey, J. Amer. Chem. Soc. 48, 477 (1926).
5. R. H. Bray, R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 49, 2101 (1927).
6. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова и А. С. Султанов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, № 4, 498.
7. С. Сайто, J. Pharm. Soc. Japan, № 3, 76, 351 (1956); РЖХим, № 11, 135 (1957).
8. J. Urushibara, S. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan 27, № 7, 480 (1954).
9. И. Хейльброн и Г. М. Бэнбери, Словарь органических соединений, т. II, ИЛ, 1949, стр. 404.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

Е. Д. КАВЕРЗНЕВА и А. С. САЛОВА

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ВЛИЯНИЕМ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 13. О НИТРОЭФИРНЫХ ГРУППАХ В ОКСИЦЕЛЛЮЛОЗАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ДЕЙСТВИИ N_2O_4

В предыдущей статье [1] нами был рассмотрен вопрос о причинах, приводящих к повышенному содержанию нитроэфирных групп при окислении целлюлозы газообразными окислами азота ($N_2O_4 + N_2O_3$). Содержание это в зависимости от условий опыта колебалось от 0,06 до 4% N. Наряду с увеличением количества нитроэфирных групп значительно изменяются химические и физические свойства оксицеллюлоз, как растворимость в щелочах, гидрофильность, прочность на разрыв и пр., что было в свое время изучено [2]. Окислительное омыление нитроэфирных групп, расположенных у первичных гидроксилов (у C_6), может привести к образованию новых COOH-групп, а отщепление ONO_2-групп, стоящих у вторичных гидроксилов (у C_2 и C_3),— к возникновению новых кетонных групп. Такой ход омыления был показан нами на продуктах окисления низкомолекулярных спиртов [3]. Поэтому для характеристики химических свойств оксицеллюлоз далеко не безразлично, в каком положении находятся эти группы.

В настоящей работе была сделана попытка определить положение ONO_2-групп на основании способности первичных ONO_2-групп замещаться на йод при действии NaJ в соответственных растворителях [4]. Были проведены опыты йодирования целлюлозы, окисленной окислами азота и содержавшей 3,3% N и 8,73% COOH. Реакция проводилась при действии NaJ в сухом метилпропилкетоне в 4 ступени, всего в течение 14 час. при 100°. В результате реакции волокнистая целлюлоза превращалась в порошок светло-коричневого цвета; она тщательно промывалась сухим ацетоном до исчезновения реакции на ион йода и высушивалась в вакууме при 56°. В сухих препаратах было определено содержание йода по методу Дёринга [5] и содержание оставшегося азота — по микрометоду Кьельдаля (после восстановления ONO_2-групп с Zn и салициловой кислотой) (табл. 1).

Из данных табл. 1 можно видеть, что при нагревании с NaJ в течение 9 час. удается заместить на J 71% азота нитроэфирных групп исходной оксицеллюлозы. Дальнейшее дополнительное йодирование препарата в течение $5^1/_2$ час. в тех же условиях не дало увеличения этой цифры, поскольку количество J в препарате не увеличилось, а даже несколько уменьшилось. Это указывало на то, что дальнейшее нагревание с NaJ сопровождается частичным растворением йодированного продукта (выход снизился до 78%). Однако даже в условиях явной деструкции макромолекулы в препарате осталось некоторое количество азота, не замещенного на J, и именно ~10% от азота в исходной оксицеллюлозе. Интересно отметить, что в работе Маррей и Парвеса [4] по замещению азота в низконитрованных целлюлозах при нагревании с NaJ в течение 12 час. было найдено, что это замещение не превышало 74% от исходного азота в нитроцеллюлозе.

Таблица 1

Результаты опытов по замещению азота нитроэфирных групп на йод в целлюлозе, окисленной N_2O_4

(Исходная целлюлоза: COOH — 8,73%; N — 3,3% (0,44 *M*))

Ступень йодирования	Условия опыта		Количество оксицеллюлозы в *г*		Выход в %	Анализ йодированной оксицеллюлозы в %		Количество атомов N на 1 глюкозный остаток		Количество N, замещ. на J в % к исходн.	Потери N в %
	температура в °C	время в часах	взято	получено		N	J	замещено йодом	осталось		
I	100	2	0,815	0,913	112	1,57	13,9	0,208	0,201	48,3	4,9
II	100	4	0,511	0,517	102	1,24	16,8	0,257	0,170	59,7	0,8
III	100	3	0,301	0,280	93	0,63	19,4	0,305	0,090	70,9	8,2
IV	100	$5^1/_2$	0,090	0,070	78	0,33	14,0	0,221	0,047	50,4	37,7 *

* Частичное растворение препарата.

На основании полученных нами экспериментальных данных можно заключить, что связанный азот, присутствующий в препаратах целлюлозы, окисленной N_2O_4, входит в состав нитроэфирных групп, расположенных главным образом у C_6 глюкозных остатков. Наряду с этим имеются нитроэфирные группы у C_2 и C_3 глюкозных остатков целлюлозы. Последнее обстоятельство является подтверждением нашего предположения об образовании кетонных групп через стадию этерификации вторичных гидроксилов и согласуется с механизмом окисления целлюлозы окислами азота, изложенным нами ранее [1].

Известно, что окисленные окислами азота оксицеллюлозы приобретают способность легко растворяться в щелочах при содержании COOH-групп выше 14%. Если же оксицеллюлозы одновременно содержат значительное количество нитроэфирных групп, то они растворимы уже при значительно меньших степенях окисления (порядка 8—10% COOH). Под легкой

Таблица 2

Функциональный состав оксицеллюлоз в молях

Номер препарата	Исходный состав	После омыления
7	$C_6H_7O_2(OH)_{2,12}(ONO_2)_{0,44}(O)_{0,07}(OOH)_{0,37} \rightarrow$	$C_6H_7O_2(OH)_{2,12}(O)_{0,2}(OOH)_{0,68}$
12	$C_6H_7O_2(OH)_{2,45}(ONO_2)_{0,07}(O)_{0,16}(OOH)_{0,32} \rightarrow$	$C_6H_7O_2(OH)_{2,45}(O)_{0,18}(OOH)_{0,37}$

Функциональный состав в процентах

Номер препарата	До обработки 1%-ным NaOH			После обработки 1%-ным NaOH			Растворимость в 1 %-ном NaOH
	найдено в %			вычислено в %			
	N	COOH	CO	N	COOH	CO	
7	3,44	8,73	1,00	—	17,7	3,25	Хорошая
12	0,59	8,51	2,65	—	9,93	3,01	Неудовлетворительная

растворимостью здесь понимается растворение в 1%-ном NaOH при встряхивании на холоду за 1 мин. Само собой разумеется, что при более длительной обработке щелочью можно перевести в раствор и мало окисленные оксицеллюлозы.

Причиной повышения растворимости оксицеллюлоз с высоким содержанием азота является окислительное омыление нитроэфирных групп в щелочной среде. Для доказательства этого положения можно привести следующие факты. Препарат оксицеллюлозы с исходным содержанием в 8,73% COOH и 3,3% азота был растворен в 0,2 *N* NaOH и осажден через 1,5 мин. из раствора быстрым подкислением 25%-ной уксусной кислотой. Выпавший осадок оксицеллюлозы после тщательной промывки не содержал больше азота, т. е. нитроэфирные группы подверглись полному омылению. Исходя из установленного нами соотношения, 71% первичных нитроэфирных групп и 29% вторичных, можно подсчитать сколько из них при этом образуется новых COOH- и CO-групп. Прямая проверка анализами здесь невозможна, так как значительная часть растворенной оксицеллюлозы вследствие быстрой деполимеризации уже не выпадает при подкислении раствора.

Ниже приведен молярный состав по функциональным группам двух препаратов оксицеллюлоз (7 и 12) с одинаковым содержанием COOH-групп, но различной растворимостью, до и после омыления их 1%-ным NaOH. Данные для исходных оксицеллюлоз вычислены на основании анализов на N-, COOH- и CO-группы. Состав обработанных NaOH препаратов получен, исходя из соотношения первичных и вторичных нитроэфирных групп соответственно в 71 и 29%.

Очевидно, что за счет окислительного омыления нитроэфирных групп в препарате 7 могло образоваться столько новых COOH-групп, что общее их количество (17,7%) стало достаточным для придания препарату растворимости. Во втором образце (12) количество их и после омыления не достигло нужной высоты. Содержание кетонных групп после окислительного омыления вторичных нитроэфирных групп почти сравнялось в обоих препаратах, но это не привело к удовлетворительной растворимости препарата 12. Следовательно, решающую роль для быстрой растворимости играют COOH-группы.

ВЫВОДЫ

1. Нитроэфирные группы, образующиеся при окислении целлюлозы окислами азота, в большей степени (~71%) расположены у C_6 и в меньшей — у C_2 и C_3 глюкозных остатков.

2. Повышенная растворимость в 1%-ном NaOH оксицеллюлоз с высоким содержанием азота объясняется омылением нитроэфирных групп у C_6 с образованием дополнительных COOH-групп.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Каверзнева и А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 344.
2. G. M. Nabar, C. V. Padmanabhan, Proc. Ind. Acad. Sci. 32 Sect. A, 212, 1950.
3. Е. Д. Каверзнева, В. И. Иванов и А. С. Салова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 482.
4. G. E. Murray, C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3195 (1940).
5. H. Doering, Ber. 70, 1887 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

М. И. БАТУЕВ

К ВОПРОСУ О ТАУТОМЕРИИ И ДВОЙСТВЕННОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ *

1. В резонансной (мезомерной) теории резонанс (мезомерия) принципиально отличается от таутомерии и в соответствии с этим различаются два вида двойственной реакционной способности. При таутомерии как явлении равновесной обратимой изомеризации каждый из двух раздельно существующих таутомеров образует в соответствующих реакциях свой ряд производных по схеме I [1, 2]. При резонансе (мезомерии) в одной молекуле суперпонированы (наложены) различные ее валентные состояния (структуры), раздельно не существующие; одна и та же молекула может прореагировать двояким образом (трояким и т. д.) в зависимости от активирования в ней условиями реакции одного или другого из суперпонированных в ней ее состояний по схеме II [1, 2]; центр реакции может проявиться в одном месте или «оказаться перенесенным» в другое. Ингольд применительно к π-сопряженным системам пишет [3]: «В реакциях присоединения к сопряженным системам промежуточный карбониевый ион является, конечно, мезомерным, имеющим поэтому два или более положения для нейтрализации в одной частице в конечной стадии присоединения»

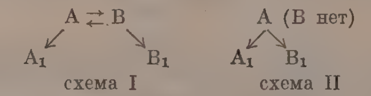


схема I схема II

В полном соответствии с изложенным Несмеянов писал [4]: «Правильнее считать таутомерией только область явлений, предвиденных Бутлеровым,— область равновесных обратимых изомеризаций. Тогда отграничивается другая область — явлений двойственной реакционной способности и область переноса реакционного центра молекулы в результате явлений резонанса и частного случая резонанса — гиперконъюгации».

Отказавшись от теории резонанса (мезомерии) как якобы всего лишь от порочной идеалистической интерпретации расчетного метода электронных пар (будто бы заключающейся в объективизации имеющих лишь субъективное значение математических расчетных средств этого метода [5]), Несмеянов, Кабачник и другие сохранили все подлинное конкретное содержание теории резонанса (мезомерии), включая и метод электронных пар, и лишь ввели вместо прежних терминов рассматриваемой теории (резонанс, гиперконъюгация, мезомерия и пр.) новые — сопряжение с сопутствующими значками ($\pi\pi$, $\sigma\pi$, $\sigma\sigma$ и др.), «перенесение реакционного центра» и т. д. [6, 5]. И теперь уже про двойственное реагирование по схеме II ими утверждается, что причину его «следует искать в способности молекул с сопряженными связями к «перенесению реакционного центра» в момент реагирования» [7]. Что здесь дело заключается лишь в за-

---

* Статья печатается в порядке обсуждения.

иене терминов, подчеркивают, как ранее [6], так и в последнее время и ами Несмеянов и Кабачник, когда они утверждали на XIV Международ-ом конгрессе по теоретической и прикладной химии: «Сопряжения свя-ей $\sigma\pi$ и $\sigma\sigma$ принадлежат к области тех же явлений, которые охватываются онятием гиперконъюгации». «Очевидно, что во всех типах рассмотрен-ых реакций повышенная подвижность атома металла

$$ClHg-C-C=O,\quad ClHg-C=C-Cl,\quad ClHg-C-C-OH,\quad C=C-O-M$$

вляется следствием эффекта гиперконъюгации» и т. д. [8]. Но в таком лучае остается в силе и прежнее их определение (см. выше [4]) двойст-енной реакционной способности по схеме II (без таутомерии)*.

2. До возникновения теории резонанса (мезомерии) все случаи двой-твенного реагирования веществ объясняли таутомерией молекул, ричем для случая крайнего смещения положения равновесия (когда тауто-еры практически не обнаруживались) было введено понятие псевдоме-ии молекул как частный случай их таутомерии: при практическом необ-аружении B допускались большие скорости превращений, и превраще-ие A в B_1 на основе этого трактовалось по псевдомерному механизму: $A \rightleftarrows B \rightarrow B_1$. Несмеянов, Кабачник выставили положение, что все слу-аи псевдомерии являются двойственным реагированием по схеме II с еренесением реакционного центра (см. [7] стр. 169); они придают ему сеобщий характер, утверждая, что оно «может иметь место и при нали-ии таутомерных отношений, но независимо от них», например у ацето-ксусного эфира (см. [1], стр. 684; [2] стр. 156, [8]). Это заключение на-одится в соответствии с утверждением Ингольда, что «мезомерия явля-тся в химии общим явлением» [9]. Покажем, что эта концепция авторами е обоснована и не соответствует действительности.

Авторы этой концепции на примере α-меркурированных альдегидов и етонов и т. д. [1, 2, 7] обнаружили существование веществ без таутомер-ых отношений соответствующих молекул, но эти вещества тем не менее ают два ряда производных. Примем это за факт. Далее, авторы концеп-ии путем некоторых элементарных расчетов (см. [2], стр. 148 и сл.) оказывают, что для течения реакции по псевдомерному механизму $A \underset{K_2}{\overset{K_1}{\rightleftarrows}} B \overset{K_3}{\rightarrow} B_1$ приходится принять для константы K_3 такие большие ве-ичины, которые не реальны для органических молекул и противоречат пыту. С другой стороны, если в расчетах допустить, что константа K_3 имеет реальную величину (т. е. значительно меньшую), то легко видеть, то псевдомерные реакции должны были бы протекать исключительно медленно (годами). Но реакции, относимые к псевдомерным, в действитель-ости протекают гораздо быстрее и, следовательно, иначе, т. е. сделанное опущение также не подтверждается опытом. Таким образом, образова-ие производного B_1 не может протекать по псевдомерному механизму $A \rightleftarrows B \rightarrow B_1$. Примем, что и это положение авторами доказано. Далее ледует указание на экспериментальный факт: вещество B_1 все же обра-уется. Вот из этого факта и доказанного выше положения о невозможно-ти протекания реакции по псевдомерному механизму делается вывод: Следовательно, вещество B_1 образуется, минуя B, непосредственно из A перенесением реакционного центра» (см. [2], стр. 151). Но это заключе-

* Не останавливаясь в настоящей работе на показе полного несоответствия дейст-вительности сведе́ния теории резонанса (мезомерии) к указанной выше интерпрета-ции, отметим лишь, что теория резонанса (мезомерии) представляет собой применение молекуле фундаментального принципа квантовой механики — принципа суперпо-иции, как он понимается копенгагенской школой. Несостоятельность теории резонан-а (мезомерии) вскрывается вместе с несостоятельностью основ копенгагенского на-правления в квантовой механике, так как теория резонанса (мезомерии) является лишь рименением этого направления в теоретической химии.

ние уже нельзя принять. Связывая решение вопроса о двойственном реагировании с обратимой изомеризацией только молекул (см. [2], стр. 151 [1], стр. 673), авторы совершенно произвольно решают вопрос в пользу своей концепции только на том основании, что псевдомерия молекул несостоятельна. Псевдомерия молекул может быть несостоятельна, но это не значит, что этим доказывается правильность их концепции двойственного реагирования по схеме II.

3. Действительно, причины возникновения двойственного реагирования в рассматриваемом случае могут лежать и лежат в области образования промежуточных ионов, радикалов и установления между ними таутомерных отношений с последующим образованием двух рядов производных от каждого из двух раздельно существующих ионов (или радикалов) по схеме III

A (B нет; молекула)
↓↑
A′ ⇄ B′ (промежуточные ионы, радикалы)
↙ ↘
A_1 B_1 (молекулы)

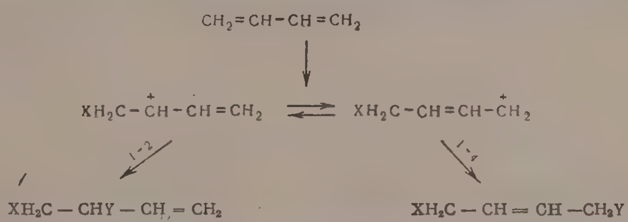
схема III

По отношению к этой области отпадают все возражения, которые указанными авторами делались в отношении псевдомерии молекул: концентрация ионов и радикалов в реакции в каждый момент времени может быть очень невелика, но они способны к более быстрым превращениям, чем молекулы, так как часто реагируют почти без энергии активации (см. [2], стр. 151; [1] стр. 673). Однако Несмеянов и Кабачник эту область просто произвольно исключили из рассмотрения при обосновании своей концепции о двойственном реагировании молекул по схеме II в случаях, относительно которых предполагалась ранее псевдомерия молекул.

В последнее время Несмеянов и Кабачник оказались вынужденными включить в рассмотрение и ионизационную таутомерию. Но они решительно ее отграничивают (как равновесие диссоциации на ионы или радикалы) от случаев псевдомерного равновесия органических молекул (см. [2] стр. 151; [10] стр. 146 и др.). Отметим, что при рассмотрении ионизационной таутомерии они уже без всякого доказательства произвольно не допускают при этом таутомерных отношений между ионами, полагая их мезомерными («общий ион»; см. [10], стр. 141—143) в смысле мезомерного карбониевого иона Ингольда (см. выше [3]). Возможность таутомерии ионов Несмеянов и Кабачник отводят лишь указанием (см. [1], стр. 649; см. [5] стр. 53 и др.) якобы на тождество этого понятия с концепцией электронной таутомерии, несостоятельность которой, по их мнению, вытекает [5] из ее утверждения о многоструктурности молекул, будто бы роднящем ее с теорией резонанса (мезомерии), от которой они сами, запутав дело, отказались лишь в интерпретационном отношении (см. выше стр. 2036). Но этот довод неверен по существу: в гипотезе об электронных таутомерах речь идет об отдельно существующих разных частицах, во времени переходящих друг в друга, что принципиально не совместимо с представлением о резонансе, при котором различные состояния молекулы суперпозиционно слиты в одной молекуле. Гипотеза об электронной таутомерии не по указанному выше доводу (многоструктурность) противоречит теории химического строения, так как в этой гипотезе речь идет об электронно-изомерных разных частицах, во времени перегруппировывающихся друг в друга, а это предположение не находится в противоречии с известными высказываниями Бутлерова о таутомерии [11]. Гипотеза об электронной таутомерии несостоятельна потому, что она рассматривает электроны в молекуле в отрыве от взаимодействия их с ядрами, тогда как

химическое строение молекулы, ионов, радикалов, порядок связей в них одинаково определяются совокупными в них электронно-ядерными взаимодействиями.

Таутомерия ионов или радикалов — это не электронная таутомерия, а таутомерия частиц, которые отличаются друг от друга своим химическим строением, порядком связей в том же самом отношении, как и таутомерные молекулы, и именно эти раздельно существующие в состоянии обратимой изомеризации ионы (а также и радикалы) обуславливают двойственное реагирование веществ по схеме III в соответствующих случаях, в частности, в случае реакций, которые предположительно считались протекавшими псевдомерно по схеме I и которые в рассмотренной концепции считаются протекающими с «перенесением реакционного центра» по схеме II. Физическое исследование двойственного реагирования бутадиена-1,3 в реакциях присоединения показывает [12], что последние протекают именно с установлением не промежуточного мезомерного одного иона, а промежуточной обратимой изомеризации двух карбониевых ионов (их таутомерии), последующее раздельное реагирование каждого из которых и приводит к двойственному реагированию по схеме III с образованием двух рядов производных в реакциях присоединения-1,2 и 1,4:



Это положение находится в согласии с квантовой природой рассматриваемых физико-химических процессов.

ВЫВОДЫ

Двойственное реагирование веществ обуславливается таутомерией молекул по схеме I или (в частности, в случаях, относившихся ранее к области псевдомерии) таутомерией промежуточных ионов и радикалов по схеме III с раздельным их (молекул, ионов, радикалов) существованием. Эти раздельно существующие в состоянии равновесной обратимой изомеризации частицы и дают в соответствующих условиях два ряда производных, что подтверждается соответствующим физическим исследованием вопроса [12].

Институт горючих ископаемых Академии наук СССР

Поступило 19.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и М. И. Кабачник, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 643—698 [см. также Ж. орган. химии 25, 41 (1955)].
2. М. И. Кабачник, Сб. «Проблемы механизма органических реакций», Киев, 1954, стр. 126—159.
3. F. B. de la Mare, E. D. Hughes, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1948**, 17.
4. А. Н. Несмеянов и Р. Х. Фрейдлина, Юбил. сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской социалистической революции, т. 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 681.
5. Состояние теории химического строения в органической химии. Доклад комиссии ОХН АН СССР, Изд. АН СССР, 1954.
6. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, вып. **132**, 5, 1950.

7. М. И. Кабачник и Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н 1953, 163, 165.
8. A. N. Nesmejanow, M. I. Kabatchnik, Сборник докладов «XIV Congrès internationale de chimie pure et appliquée» Experientia, Suppl. II, Basel, Stuttgart, 1955, стр. 49—68 (см. стр. 55, 60).
9. Х. Ингольд, Успехи химии 8, 1807 (1939) (см. стр. 1814).
10. М. И. Кабачник, Успехи химии 25, 137 (1956).
11. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1951, стр. 335, 370—372; Ж. физ.-хим. о-ва 9, 38—76 (1877).
12. М. И. Батуев, Докл. АН СССР 115, 291 (1957); Ж. орган. химии, 28, 2903 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

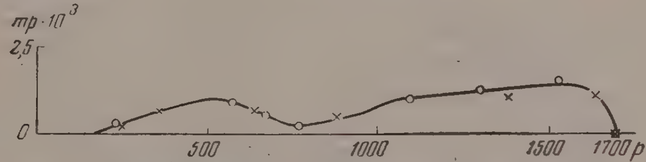
1959, № 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. А. ЗАХАРОВ, В. И. ИВАНОВ и Г. А. КРЫЛОВА

СТАБИЛЬНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ НИТРАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ

В настоящее время придается большое значение исследованиям гетерогенности высокомолекулярных соединений и, в частности, целлюлозы [1, 2] по молекулярному весу. Наиболее теоретически обоснованным и экспериментально распространенным методом определения гетерогенности целлюлозы по молекулярному весу является фракционное осаждение [3] нитратов целлюлозы. При их фракционировании возникает весьма важный вопрос о возможностях разделения во времени стадий нитрования и фракционирования. Хранение нитратов целлюлозы в твердом состоянии [4] на воздухе или в вакууме, а также в ряде обычных органических растворителей сопровождается заметной деградацией молекул [5]. При этом наибольшее изменение происходит в высокомолекулярных фракциях [6]. Полученные нами данные по изменению молекулярно-весового распределения в разных растворителях требуют рассмотрения в отдельном сообщении.



Фиг. 1. Дифференциальное распределение массы по степени полимеризации для нитратов целлюлозы:

○ — исходный нитрат сульфатной целлюлозы, отбеленной и облагороженной щелочью; × — после 1,5-месячного пребывания нитрата в этиловом спирте

В данной работе приводятся результаты исследований в поисках нейтральной среды для хранения нитрата целлюлозы. На фигуре приведены данные по распределению массы по степени полимеризации для исходного нитрата, содержащего 14,03% N и полученного из сульфатной целлюлозы, предварительно отбеленной и облагороженной щелочью. На этом же графике нанесены данные по распределению для этого нитрата после полуторамесячного пребывания в обезвоженном этиловом спирте. Как видно на графике, оба распределения удовлетворительно характеризуются общей кривой. Эти результаты позволяют сделать вывод, что этиловый спирт является нейтральной средой, обеспечивающей стабильность распределения массы нитрата целлюлозы по степени полимеризации в течение продолжительного времени.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия сохранения постоянства распределения массы нитрата целлюлозы по молекулярному весу.
2. Этиловый спирт является нейтральной средой, не оказывающей влияния на молекулярное распределение и позволяющей разделить во времени стадии нитрования и фракционирования.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова, Докл. АН СССР 122, 814 (1958).
2. В. И. Иванов и Б. А. Захаров, Бум. пром. 33, № 9, 4 (1958).
3. R. T. Mitchell, Industr. and Engng. Chem. 45, 2526 (1953).
4. P. W. Phillips, C. A. Orlick, R. Steinberg, J. Phys. Chem. 59, 1034 (1955).
5. P. Herrent, R. Govaerts, J. Polymer Sci, 4, 289 (1949).
6. H. Campbell, P. Johnson, J. Polymer Sci. 5, 443 (1950).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. З. ШАРФ

СЕЛЕКТИВНОЕ ДЕЗАКТИВИРОВАНИЕ ЕДКОЙ ЩЕЛОЧЬЮ ФОСФАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

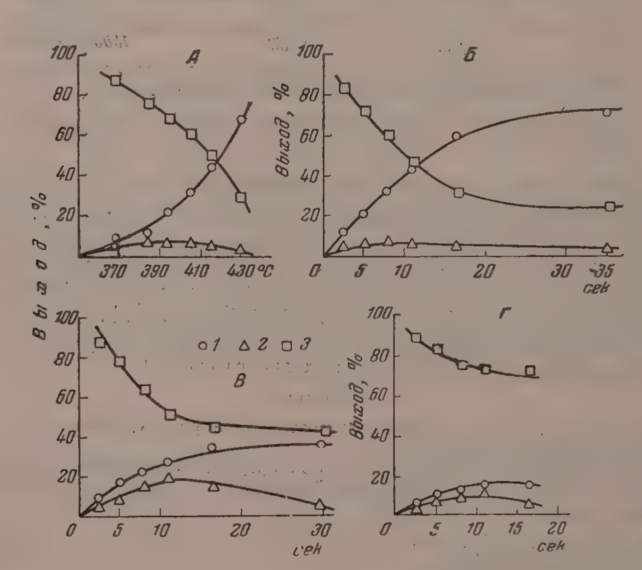
Известно [1], что дегидратация этилового спирта в этилен на окиси алюминия протекает по двум направлениям, причем W_1 и $W'_1 \gg W_2$ и W_3. Полагают [2], что актив-

$$C_2H_5OH \underset{W'_1}{\overset{W_1}{\rightleftarrows}} (C_2H_5)_2O, \quad C_2H_5OH \xrightarrow{W_2} C_2H_4 \xleftarrow{W_3} (C_2H_5)_2O$$

ность окиси алюминия и других катализаторов реакций дегидратации связана с их кислотными свойствами, обусловленными ОН-группами. Это подтверждается также результатами работы [3] в которой было установлено, что нанесение на окись алюминия, алюмосиликат или силикагель небольших количеств едкой щелочи приводит к резкому снижению их активности в реакции дегидратации этанола в этилен, но не снижает выхода эфира. Селективное отравление щелочью авторы объясняют обменом атомов водорода в ОН-группах на натрий и способностью групп ONa катализировать дегидратацию спирта в эфир, но не в этилен. Активность трехзамещенного фосфата кальция по-видимому, также связана с его кислотными свойствами [4]. В связи с этим в настоящей работе изучалось дезактивирующее действие щелочи на фосфат кальция в реакции дегидратации этилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в проточной системе. Объем катализатора 10 *мл* (5,8 *г*), размер зерен 1 × 2 *мм*. Температура поддерживалась с точностью ±1°. Использовался 95%-ный спирт. Жидкие продукты собирались в приемнике, охлаждаемом до —50°, а этилен — в газометре над раствором NaCl. В жидком катализате определялось содержание спирта и эфира окислением бихроматов в серной кислоте [1].



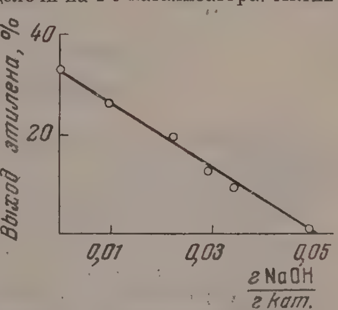
Фиг. 1. Дегидратация этилового спирта на фосфатном катализаторе:
1 — этилен; 2 — эфир; 3 — непрореагировавший спирт

Результаты опытов, проведенных на неотравленном катализаторе, представлены на фиг. 1 (*А*, *Б*). Кривые фиг. 1,*А* характеризуют влияние температуры на выход этилена и эфира при времени контакта 8 сек. При повышении температуры с 368 до 430° превращение спирта в этилен возрастает с 8,5 до 68%, тогда как выход эфира возрастает лишь с 4,7 до 7,8% и имеет слабо выраженный максимум. Влияние времени контакта при 405° показано на фиг. 1,*Б*. По оси абсцисс отложено время контакта (τ), вычисленное по формуле: $\tau = m/n \cdot 22400$, где m — объем катализатора, а n — коли-

чество молей спирта, подаваемых на катализатор в секунду. Из фиг. 1,*Б* следует, что превращение спирта в этилен сильно возрастает при увеличении τ с 2,5 сек. (11%) до 15—20 сек. (60—65%), а дальнейшее увеличение τ до 35 сек. дает незначительное повышение выхода этилена (72%). При этом выход эфира изменяется лишь в пределах 4—8%.

Далее были проведены опыты на образцах катализатора, дезактивированных различными количествами едкой щелочи. С этой целью катализатор в течение суток выдерживался в 50 *мл* 0,4 *N* NaOH, промывался водой, сушился 2 часа при 110° и прокаливался в течение 2 час при 400°. Количество адсорбированной щелочи определялось по убыли ее в растворе после обработки им катализатора. Таким путем, в зависимости от продолжительности промывания, были получены образцы, содержавшие 0,01, 0,024 (фиг. 1, *В*), 0,029 (фиг. 1, *Г*), 0,034 и 0,049 *г* едкой щелочи на 1 *г* катализатора. Активность дезактивированных катализаторов определялась при 405° и разных временах контакта. Из кривых фиг. 1, *В*, *Г*, видно, что нанесение небольших количеств щелочи сильно снижает активность катализатора в отношении реакции дегидратации спирта в этилен, тогда как выход эфира не уменьшается, даже несколько возрастает (до 20%). Из фиг. 2 следует, что между количеством адсорбированной щелочи и активностью фосфата в реакции образования этилена (при 405° и $\tau = 8$ сек.) имеется линейная зависимость. Полная дезактивация катализатора наступает после адсорбции, примерно 0,05 *г* NaOH на 1 *г* катализатора. Если принять, что активный центр дезактивируется одной молекулой щелочи, то число активных центров в 1 *г* катализатора будет:

$$A = 6{,}6\cdot10^{23}\frac{0{,}05}{40} = 7{,}5\cdot10^{20}.$$



Фиг. 2. Влияние количества адсорбированной щелочи на активность фосфатного катализатора в реакции образования этилена

Для полной дезактивации алюмосиликата по данным [5] необходимо 0,133 *г* NaOH на 1 *г* катализатора, что соответствует $A = 2{,}0\cdot10^{21}$, т. е. в 2,6 раза больше, чем у фосфата. Интересно отметить, что активность неотравленного алюмосиликата в реакции дегидратации спирта в этилен также в 2—3 раза больше активности фосфата. Отсюда следует, что число активных центров в 1 *г* алюмосиликатного катализатора примерно в 2—3 раза больше, чем у фосфатного, а удельные активности обоих катализаторов, считая на один активный центр, приблизительно равны. При большом различии в величине удельной поверхности у алюмосиликатного (250—500 $м^2/г$) и фосфатного (5—30 $м^2/г$) катализаторов концентрации активных центров на поверхности фосфата будут примерно на порядок больше, чем у алюмосиликата.

Полученные результаты подтверждают кислую природу активности трехзамещенного фосфата кальция. Селективный характер его отравления показывает, что при нанесении щелочи резко уменьшается W_3 и, особенно, W_2. Возрастание выхода эфира, возможно, объясняется тем, что на отравленном катализаторе спирт расходуется главным образом в одном направлении. По-видимому, и на фосфатном катализаторе W_1 и $W'_1 \gg W_2$ и W_3, так как выход эфира, в отличие от этилена, значительно меньше зависит от времени контакта. Естественно, что уменьшение числа активных участков катализатора вследствие его отравления сильнее сказывается на выходе этилена, чем на образовании эфира. При нанесении больших количеств щелочи катализатор дезактивируется также и для реакции образования эфира.

ВЫВОДЫ

1. Дегидратация этилового спирта на фосфатном катализаторе протекает в двух направлениях: в этилен и эфир.

2. После обработки катализатора щелочью его активность в реакции образования этилена снижается в линейной зависимости от количества адсорбированной щелочи. Это свидетельствует о кислой природе катализатора и однородности его активных участков. Увеличение выхода эфира на катализаторе, отравленном щелочью, по-видимому, обуславливается кинетическими особенностями различных стадий процесса.

3. Количество щелочи, необходимое для полного отравления фосфатного и алюмосиликатных катализаторов в отношении реакции образования этилена, находится примерно в таком же отношении, как каталитическая активность последних, что указывает на одинаковую активность их активных участков.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Е. И. Попов, Ю. И. Дебренцев и С. И. Виноградов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н 1958, № 2, 233.
2. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Ж. физ. химии 29, 11, 2076 (1955).
3. Т. В. Антипина и О. В. Исаев, Ж. физ. химии 31, 9, 2078 (1957).
4. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и Г. А. Фридман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, № 2, 145; Л. Х. Фрейдлин и В. З. Шарф, Докл. АН СССР 124, № 4, 849 (1959).
5. Т. В. Антипина, Вестник МГУ, № 2, 197 (1958).

Ю. А. ЭЛЬТЕКОВ, В. М. АКИМОВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

ДЕГИДРАТАЦИЯ БЕМИТА В ВАКУУМЕ

В литературе [1—3] приводятся температуры фазовых переходов различных кристаллических модификаций Al_2O_3 и ее гидроокисей. Так, например, фаза бемит, $AlO(OH)$, по данным работ [4, 5], формируется в зависимости от способа получения при температурах 60—285°. Авторы работы [4] подчеркивают, что переход бемита в окись алюминия происходит обычно при температуре 230°, при этом γ-Al_2O_3 все еще содержит некоторое количество воды, полностью не удаляемое даже при 1000° [6]. Все цитированные работы касаются фазовых переходов при обыкновенном давлении. В настоящей работе исследовалось воздействие высокого вакуума и умеренных температур 20—450° на структуру и дисперсность частиц, составляющих скелет бемита $AlO(OH)$ и γ-Al_2O_3, в целях получения низкотемпературной окиси алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный моногидрат был приготовлен по способу, описанному в работах [1,7]: к 10%-ному раствору $Al(NO_3)_3$, подогретому до 90°, прибавляли постепенно 10% NH_4OH. Полученный осадок промывался горячей дистиллированной водой до удаления нитрат-ионов и формовался в виде таблеток. Затем полученный продукт (бемит) в течение 3 месяцев сушился в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Из двух порций этого препарата в условиях вакуума (10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.) были получены пять образцов:

$$\text{Исходный бемит}\left\{\begin{array}{l} \xrightarrow{20^\circ,\ 120\ \text{час.}} A1 \xrightarrow{280^\circ,\ 20\ \text{час.}^*} A3 \xrightarrow{420^\circ,\ 15\ \text{час.}} A5 \\ \xrightarrow{20^\circ,\ 120\ \text{час.}+120^\circ,\ 120\ \text{час.}} A2 \xrightarrow{360^\circ,\ 20\ \text{час.}} A4 \end{array}\right.$$

Содержание остаточной воды в этих образцах было определено по потере в весе при прокаливании в платиновом тигле при 1200° до постоянного веса. Результаты этих определений вместе с данными фазового анализа * и характеристикой величин удельной поверхности и пористой структуры представлены в таблице. Рентгенограммы были получены методом порошка на фильтрованном CuK_α-излучении. Рентгенограмма образца *A2* отличается от рентгенограмм других образцов сильной размытостью линий и их малой интенсивностью. Удельную поверхность образца рассчитывали методом БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции азота (—195°). Адсорбция азота изучена обьемным методом. Площадка, приходящаяся на одну молекулу азота, была принята равной 16,2 Å².

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

В 1955 г. Папе [8] опубликовал результаты исследования эволюции структуры и текстуры бемита при вакуумной и атмосферной термических обработках. По его данным продолжительное прокаливание бемита при 200° при атмосферном давлении не вызвало фазового превращения и лишь после 2-часового нагревания при 300° появлялась новая фаза γ-Al_2O_3, которая доминировала во всем обьеме после 2-час. прокаливания при 500°. Наши данные указывают на то, что фаза γ-Al_2O_3 появляется в основной массе уже при не очень продолжительном нагревании при 120° в вакууме. Таким образом, точка перехода в условиях вакуума смещается примерно на 180° в сторону снижения. При этом на электронограммах (снятых В. А. Афанасьевым) отсутствовали линии, характерные для бемита. Отсюда можно было сделать вывод, что термическая дегидратация протекает с поверхности и затем захватывает следующие слои. Аналогичные выводы были сделаны Папе [5] для разложения при атмосферном давлении.

---

* Фазовый анализ образца *A3* не был проведен, так как этот образец не выгружался из вакуумной установки и был промежуточным.

Таблица

Содержание воды, удельная поверхность и фазовый состав образцов

Образцы	Содержание воды в вес. %	Состав образцов в мол. долях	Удельная поверхность в $м^2/г$	Преимущественный диаметр пор в Å	Фазовый состав
А1	21,4	$Al_2O_3 \cdot 1,54\ H_2O$	310	48	Бемит AlO(OH)
А3	8—2 *	$Al_2O_3 \cdot 0,50\ H_2O$	310 **	48	—
А5	4,0	$Al_2O_3 \cdot 0,23\ H_2O$	350	58	γ-Al_2O_3
А2	11,6	$Al_2O_3 \cdot 0,74\ H_2O$	430	48	γ-Al_2O_3 с примесью бемита
А4	4,8	$Al_2O_3 \cdot 0,29\ H_2O$	460	50	γ-Al_2O_3

* Содержание воды определено интерполяцией по кривой обезвоживания.
** Величина поверхности отнесена к 1 *г* исходного образца, поскольку убыль в весе при переходе от 20 к 280° не была учтена.

В литературе [2—4] распространено мнение, что для получения окиси алюминия с сильно развитой структурой и большой поверхностью необходимо обработать гидроокись алюминия таким образом, чтобы содержание воды в полученной Al_2O_3 составляло 6—9%. Содержание воды в Al_2O_3 зависит в основном от режима сушки или от условий термической обработки. Де Бур, Фортейн и Смеггерда [5], а также Фрери [9] отмечали, что максимальной удельной поверхностью обладают образцы Al_2O_3, прокаленные при 400—600°, причем из приведенных ими кривых температурной зависимости удельной поверхности следует, что образцы, прогретые при умеренных температурах, характеризуются небольшими величинами поверхности и слабо развитой пористой структурой.

Бемит, полученный нами в вакууме при 20°, обладал широко развитой поверхностью. Дополнительное прогрессивное 20-часовое нагревание до 120° привело к фазовому превращению и к созданию более развитой пористой структуры с большой удельной поверхностью. Дальнейшее продолжительное прокаливание при 280, 360 и 420° почти не изменило ни величины поверхности, ни пористости. В условиях наших опытов выделяемая вода, по-видимому, не формирует дополнительной пористости, а упорядочение кристаллической решетки не вызывает сокращения поверхности и процесса рекристаллизации (образования крупных кристаллов за счет малых).

Некоторые авторы [2,8] считают, что для кристаллической фазы бемита характерна небольшая удельная поверхность и что последующая дегидратация бемита при температурах 300—500° способствует развитию пористой структуры, возникновению трещин и полостей благодаря удалению воды из объемной фазы и перестройки кристаллической решетки. Однако это не всегда так. Полученный длительным вакуумированием при 20° бемит имел большую удельную поверхность, которая при дальнейшем обезвоживании его в вакууме при 280 и 420° практически не увеличивалась. Рассел и сотрудники [2] получили факт независимости удельной поверхности (составляющей примерно 300 $м^2/г$) от температуры в интервале от 20 до 300° для гелеобразного бемита. Аналогичный результат получен нами для более широкого интервала температур.

ВЫВОДЫ

1. Обезвоживание бемита в вакууме при низких температурах дает однородно пористые препараты с величиной удельной поверхности ~300 $м^2/г$ и более с сохранением кристаллической структуры.
2. Величины поверхности бемита и продуктов его дегидратации в вакууме не зависят от температуры в интервале — от 20 до 420°.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

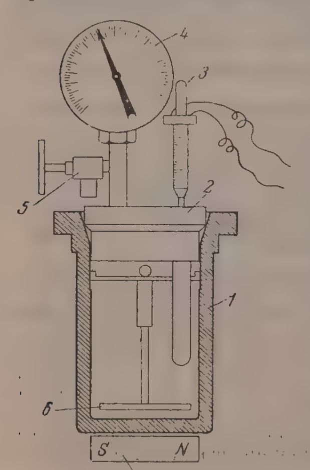
1. G. Weitbrecht, K. Fricke, Z. anorgan. und allgem. Chem. 253, 9 (1945); K. Fricke, G. Weitbrecht, Z. Electrochem. 48, 87 (1942).
2. H. C. Stumpf, A. S. Russel, J. W. Newsome, C. H. Tucker, Industr. and Engng. Chem. 42, 1398 (1950).
3. M. Prettre, B. Imelik, L. Blanchin, M. Petitjean, Angew. Chem. 65, 549 (1953).
4. M. K. B. Day, V. J. Hill, J. Phys. Chem. 57, 946 (1953).
5. J. H. de Boer, J. M. H. Fortuin, J. J. Steggerda, Proc. Koninkl Nederl, akad. wet. B57, 434 (1954).
6. К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитонова и Е. А. Сысоев, Ж. физ. химии 29, 1448 (1957).
7. А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1952, 323.
8. D. Papée, Bull. Soc. chim. France, № 1, 14 (1955).
9. F. C. Frary, Industr. and Engng. Chem. 38, 129 (1946).

В. Г. ТРОНЕВ, В. Н. ЧУЛКОВ и А. Л. ХРЕНОВА

ОКИСЛЕНИЕ СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОГО АММИАКА

Из работ Семенова [1] известно, что молекулы O_2 и S_8 в обычных условиях температуры и давления являются «инертными» вследствие большой прочности связи в них — 118 и 52 *ккал* соответственно. Без инициирования окисление паров серы кислородом протекает с заметной скоростью лишь при температуре 300°. Искусственным созданием условий для зарождения активных атомов кислорода, например при помощи слабого безэлектродного заряда, можно снизить начало окисления серы до 50° в известных пределах низкого давления. Существование «верхнего» и «нижнего» пределов давления кислорода при окислении серы свидетельствует о цепном механизме этой реакции. При этом было обнаружено образование бирадикалов SO, в результате окисления которых получается 80% SO_2 и 20% SO_3. В работе одного из нас [2] было показано, что в присутствии воды или NH_4OH кислород под давлением окисляет элементарную и сульфидную серу до сульфатной, причем реакция протекает с измеримой скоростью при 100—150°.

В присутствии безводного жидкого аммиака оказалось возможным окислить серу кислородом под давлением при комнатной температуре, как было кратко сообщено нами [3] в 1957 г. после предварительных опытов, которые показали, что при этих условиях ни сера, ни аммиак не реагируют с заметной скоростью, в то время как при совместном присутствии S, O_2 и NH_3 происходит с очень большой скоростью образование сульфоазотистых соединений. Естественно предположить, что зарождение активных центров при этом происходит за счет взаимодействия в первую очередь S_8 с NH_3, при котором наряду с известными сравнительно устойчивыми продуктами S_7NH, $S_6(NH)_2$, S_4N_4, $(NH_4)_2S$, вероятно, образуются также активные радикалы, например атомы и бирадикалы серы, которые могут инициировать разветвление цепей по указанному ранее Семеновым [1] механизму:



Фиг. 1. Автоклав с магнитной мешалкой:

1 — корпус автоклава из нержавеющей стали; 2 — крышка; 3 — термометр или термопара; 4 — манометр; 5 — вентиль; 6 — магнитная мешалка; 7 — вращающийся магнит

$$S_8 \rightarrow S_7 + S \quad \text{(зарождение бирадикалов серы)}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO + O \quad \text{(разветвление цепей)}$$

$$S_7 + O \rightarrow S_6 + SO$$

$$SO + O \rightarrow SO_2 \quad \text{(обрыв цепи)}$$

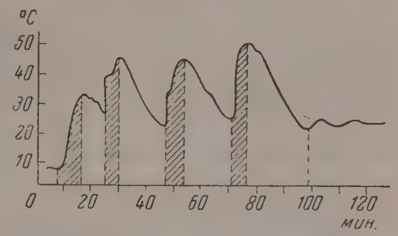
$$SO + O_2 \rightarrow SO_3 \quad \text{(обрыв цепи)}$$

Полученные в результате этих реакций SO_2 и SO_3 при взаимодействии с NH_3 могут дать сульфоазотистые соединения типа сульфамида $SO_2(NH_2)_2$, имидосульфамидов $NH(SO_2NH_2)_2$, сульфаматов $NH_4SO_3NH_2$, сульфитов, тиосульфатов, сульфатов и политионатов аммония, обычно получающихся из SO_2, SO_3 и NH_3 при различных условиях [4].

Оказалось, что в условиях окисления серы кислородом под давлением действительно имеет место быстро проходящий экзотермический процесс, в результате которого получается сульфоазотистое соединение общего состава $4SO_2 \cdot 5NH_3$, строение и свойства которого требуют более детального изучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты проводились в автоклаве из нержавеющей стали с магнитной мешалкой (фиг. 1). Емкость автоклава 750 *мл*. Исходные материалы — элементарная сера с величиной зерна 0,1 *мм*, аммиак жидкий из баллонов после сушки металлическим натрием и конденсации, кислород — из баллонов без дополнительной сушки. В автоклав помещалась навеска от 1 до 50 *г* серы, наливалось 100—150 *мл* NH_3, и после пуска мешалки, при комнатной температуре, подавался определенный объем кислорода под давлением (~10 *л* в пересчете на атмосферное давление). При помощи термопары, находящейся в автоклаве, записывались термические эффекты на пирометре Курнакова в процессе опыта. Как видно из фиг. 2, до пуска кислорода в автоклав начальная температура смеси S и NH_3 была ниже комнатной (около +5°). В момент пуска первой порции кислорода температура в автоклаве в течение нескольких минут повышалась до 30—35°, вероятно, за счет экзотермических реакций между S, O_2 и NH_3, причем можно было одновременно наблюдать по показаниям манометра резкое изменение давления, свидетельствующее о расходе кислорода в данной реакции.



Фиг. 2. Термограмма реакции окисления серы кислородом под давлением в присутствии жидкого аммиака

После остывания автоклава до комнатной температуры вновь в автоклав впускался кислород, причем наблюдалось соответствующее максимуму на термограмме повышение температуры и последующее падение давления в автоклаве, соответствующее расходу кислорода. Эти операции проводились до тех пор, пока новая порция кислорода (10 *л*) не вызывала изменений температуры и давления в автоклаве, что свидетельствовало об окончании реакции. При малых навесках серы реакция может протекать при комнатной температуре в течение нескольких минут. После испарения избыточного аммиака в каждом опыте получался светло-желтый, хорошо растворимый в воде продукт, содержащий ~35% S, 20—21% N и небольшую примесь нитрата аммония. Разбавленный водный раствор этого соединения был нейтральным (pH~7) и имел удельную электропроводность от 0,0006 до 0,0086 $ом^{-1}$ $см^{-1}$ в зависимости от разбавления, что указывает на высокую степень диссоциации этого соединения на ионы.

Состав продукта, полученного из автоклава непосредственно или после растворения в воде и последующего удаления воды испарением в вакууме при комнатной температуре, соответствовал общей формуле соединения $4SO_2 \cdot 5NH_3$; количество сульфатной серы в нем не превышало 5—6% при общем содержании серы в нем ~35—37%, что можно объяснить частичным образованием сульфата аммония в процессе взаимодействия в автоклаве или в процессе гидролиза сульфоазотистых соединений. Попытка выделения из указанного продукта индивидуальных соединений при помощи органических растворителей не увенчалась успехом так же, как и попытка получения производных из водных растворов, например солей серебра, бензидина и др. Весьма вероятно, что степень окисления серы при этом может быть различной. Так, например, в водных растворах полученных продуктов можно титрованием йодом обнаружить наличие тиосульфатной серы (один из четырех атомов серы), что обуславливает также восстановительные свойства этого соединения по отношению к растворам солей меди, серебра и других металлов.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружена возможность окисления элементарной серы кислородом под давлением в присутствии аммиака при комнатной температуре с образованием сульфоазотистых соединений.
2. По составу и свойствам полученные соединения отличаются от обычно получающихся из SO_2 или SO_3 и NH_3.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
2. В. Г. Тронев, Диссертация «Окислительно-восстановительные процессы в растворах солей под давлением», 1943.
3. В. Г. Тронев, В. Н. Чулков и А. Л. Хренова, Вестник АН СССР, № 7, 77 (1957).
4. M. Goehring, Ergebnisse und probleme der Chemie der Schwefel stickstoffverbindungen, Berlin, Academie — Verlag, 1957.

В. К. СЕМЕНЧЕНКО

О СВОЙСТВАХ ВЕЩЕСТВА В ПРЕДЕЛЬНО УСТОЙЧИВЫХ СОСТОЯНИЯХ

Исследования поведения вещества при низких температурах привели к открытию ряда новых свойств, из которых общим для всех изученных до сих пор случаев является обратимость идущих при этих необычных условиях процессов. Другие свойства могут быть различными. Известны три случая: общий для всех веществ переход в состояние при $T\to 0$, переход некоторых металлов в сверхдиамагнитное состояние $\mu = 0$ и переход He_I в He_{II}. Назовем, обобщая общепринятую в отношении сверхпроводников терминологию, эти состояния и аналогичные им [например, состояние $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0$ при некотором предельном давлении p] сверхсостояниями. Вопрос о свойствах сверхсостояний решается исследованием их устойчивости [1]. Связь всех сверхсостояний со следствиями I и II законов одинакова, и, следовательно, их можно рассматривать как частные случаи некоторого общего закона или постулата, а излагаемые нами результаты — как обобщение и некоторое обоснование теоремы Нернста.

Мы будем исходить из условий термодинамической устойчивости:

$$\delta U = 0;\ \delta^2 U = \frac{1}{2}\sum_i\sum_j \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}\delta x_i \delta x_j > 0, \tag{1}$$

где U — внутренняя энергия; $x_i,\ x_j = S,\ v,\ D,\ B,\ N_k$; $\delta^2 U$ — является квадратичной формой вариаций δx и положительна, если детерминант, составленный из коэффициентов при $\delta x_i \delta x_j$, и его диагональные миноры положительны, т. е.

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2}, & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_n \partial x_1}, & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_n^2} \end{vmatrix} > 0 \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_1 \partial x_{n-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n-1} \partial x_1} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial x_{n-1}^2} \end{vmatrix} > 0, \ldots \frac{\partial^2 U}{\partial x_1^2} > 0. \tag{2}$$

Пределами любой положительной величины являются нуль и бесконечность, следовательно:

$$0 \leqslant D \leqslant +\infty. \tag{3}$$

Предположение о возможности бесконечных значений «детерминанта устойчивости» D является новым, ранее рассматривалась только нижняя граница устойчивости. С математической точки зрения оба предела равноправны. Введение нижнего предела $D = 0$ не связано с требованием нулевых значений диагональных миноров или отдельных коэффициентов квадратичной формы, но значение $D = \infty$ достигается только в случае равенства ∞ хотя бы одного из коэффициентов $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2}$. Коэффициенты $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$ могут в обоих случаях иметь любые конечные или равные нулю значения [2]. Если возможность верхнего предела детерминанта устойчивости, минимальным требованием наличия которой является условие $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} = \infty$ при конечности всех остальных $\frac{\partial^2 U}{\partial x_j^2}$ и $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$, не противоречит I и II законам, то существование сверхсостояний яв-

ляется таким же следствием их, как существование спинодали, а предлагаемое обобщение постулата Нернста является следствием I и II законов термодинамики.

Покажем, что условия $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i^2} = \infty$ достаточно для вывода всех равновесных свойств сверхсостояний. Рассмотрим систему, определяемую тремя парами обобщенных координат x_i и сил X_i, тогда:

$$\frac{\partial X_i}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} = U_{ij} \quad (4); \qquad D = \begin{vmatrix} U_{11}, & U_{12}, & U_{13} \\ U_{21}, & U_{22}, & U_{23} \\ U_{31}, & U_{32}, & U_{33} \end{vmatrix} \quad (5)$$

Чаще экспериментально определяются не адиабатические производные $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j}\right)_{x_i}$, а производные $\left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i}\right)_{X_j}$. Найдем выражения для них из уравнений

$$dX_1 = \frac{\partial X_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial X_1}{\partial x_2} dx_2 + \frac{\partial X_1}{\partial x_3} dx_3 = X_{11}\, dx_1 + X_{12}\, dx_2 + X_{13}\, dx_3; \quad (6)$$

$$dX_2 = X_{21} dx_1 + X_{22} dx_2 + X_{23} dx_3;$$

$$dX_3 = X_{31} dx_1 + X_{32} dx_3 + X_{33} dx_3;$$

$$dx_1 = \frac{D_1}{D'}; \quad dx_2 = \frac{D_2}{D'}; \quad dx_3 = \frac{D_3}{D'}. \quad (7)$$

$$D' = \begin{vmatrix} X_{11}, & X_{12}, & X_{13} \\ X_{21}, & X_{22}, & X_{23} \\ X_{31}, & X_{32}, & X_{33} \end{vmatrix}; \; D_1 = \begin{vmatrix} dX_1, & X_{12}, & X_{13} \\ dX_2, & X_{22}, & X_{23} \\ dX_3, & X_{32}, & X_{33} \end{vmatrix} = D_{23}^{23} dX_1 + D_{31}^{23} dX_2 + D_{12}^{23} dX_3. \quad (8)$$

$$D_{ij}^{jk} = \begin{vmatrix} X_i^j, & X_i^k \\ X_j^j, & X_j^k \end{vmatrix}. \quad (9)$$

$$dx_1 = \frac{D_{23}^{23} dX_1 + D_{31}^{23} dX_2 + D_{12}^{23} dX_3}{D'};$$

$$dx_2 = \frac{D_{13}^{31} dX_2 + D_{21}^{31} dX_3 + D_{32}^{31} dX_1}{D'}; \quad (10)$$

$$dx_3 = \frac{D_{23}^{12} dX_1 + D_{31}^{12} dX_2 + D_{12}^{12} dX_3}{D'}.$$

Из уравнений (10) находим значения всех производных $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{X_i, X_k}$:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2 X_3} = \frac{D_{23}^{23}}{D'}; \quad \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1}\right)_{X_2 X_3} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2}\right)_{X_1 X_2} = \frac{D_{31}^{23}}{D'};$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_3}\right)_{X_1, X_2} = \left(\frac{\partial x_3}{\partial X_1}\right)_{X_2 X_3} = \frac{D_{12}^{23}}{D'}; \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2}\right)_{X_1 X_2} = \frac{D_{13}^{13}}{D'};$$

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_3}\right)_{X_1 X_2} = \left(\frac{\partial x_3}{\partial X_2}\right)_{X_1 X_3} = \frac{D_{21}^{31}}{D'}; \quad \left(\frac{\partial x_3}{\partial X_3}\right)_{X_1 X_2} = \frac{D_{12}^{12}}{D'}. \quad (11)$$

Рассмотрим частные случаи. Отметим, что для нижней границы $D = 0$ (спинодаль и критическая точка) все $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j}\right)_{X_{k,i}}$ конечны, поэтому конечны и все миноры определителя D', следовательно, все $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{X_k}$ по формуле (11) стремятся к ∞. Заметим, что $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_{ij}}\right)_{X_k}$ и $\frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j}$ могут иметь различные знаки (например $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v^2}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$), а поэтому в общем случае $D \neq D'$. При $D = \infty$ и $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_{21}, x_{31}} \to \infty$, но при

конечности всех остальных $\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_j}\right)_{x_i}$ миноры, не содержащие $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2,x_3}$ конечны и по формуле (11) мы получим, разлагая D' по элементам столбца с индексом, соответствующим индексу координаты, по которой производится дифференцирование:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1}\right)_{X_2,X_3}=\frac{D_{23}^{23}}{D_{23}^{23}X_{11}+D_{31}^{23}X_{21}+D_{12}^{23}X_{31}}=\frac{1}{X_{11}+\frac{D_{31}^{23}}{D_{23}^{23}}X_{21}+\frac{D_{12}^{23}}{D_{23}^{23}}X_{31}}=0, \tag{12}$$

так как $\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_1}\right)_{x_2,x_3}=X_{11}=\infty$, а все остальные величины конечны. Если индексы у x и X различны, мы имеем:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_3}\right)_{X_1,X_2}=\frac{D_{21}^{31}}{D'}=\frac{D_{21}^{31}}{D_{23}^{31}X_{12}+D_{13}^{13}X_{22}+D_{21}^{13}X_{31}}=$$

$$=\frac{1}{\frac{D_{23}^{31}}{D_{21}^{31}}X_{12}+\frac{D_{13}^{13}}{D_{21}^{31}}X_{22}+X_{31}}=\frac{X_{23}}{X_{31}X_{23}-X_{22}X_{33}}, \tag{13}$$

$$\text{так как}\quad \frac{D_{13}^{13}}{D_{21}^{31}}=\frac{X_{11}X_{32}-X_{13}X_{31}}{X_{21}X_{13}-X_{23}X_{11}}=\frac{X_{32}-\frac{X_{13}X_{31}}{X_{11}}}{\frac{X_{21}X_{13}}{X_{11}}-X_{23}}=-\frac{X_{32}}{X_{23}}; \tag{14}$$

$$\frac{D_{23}^{31}}{D_{21}^{31}}=\frac{\text{конечн.}}{\infty}=0;\quad \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_3}\right)_{X_1,X_2}=\text{конечно}.$$

Выполняя вычисления остальных $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{X_i}$ по той схеме, находим:

$$\left[\left(\frac{\partial X_i}{\partial x_i}\right)_{X_j,X_k}=\infty\right]$$

$$\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_i}\right)_{X_j,X_k},\ \left(\frac{\partial x_k}{\partial X_i}\right)_{X_j,X_k},\ \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_i}\right)_{X_j,X_k},\ \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_k}\right)_{X_i,X_k},\ \left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{X_i,X_k}\to 0$$

$$\left(\frac{\partial x_k}{\partial X_k}\right)_{X_i,X_j},\ \left(\frac{\partial x_j}{\partial X_k}\right)_{X_i,X_j},\ \left(\frac{\partial x_k}{\partial X_j}\right)_{X_i,X_k}\left(\frac{\partial X_j}{\partial X_j}\right)_{X_j,X_k}\ \text{конечны}.$$

Полагая $X_i=T$; $X_j=p$; $X_k=H$; $x_i=S$; $x_j=v$; $x_k=B$, получаем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H}=\frac{c_p}{T};\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{p,H};\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,H};\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{p,T};\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H}\to 0$$

$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,H}$, $\left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p}$, $\left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_{T,H}$, $\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{T,p}$ конечны, т. е. вещество не реагирует на термические воздействия, но ведет себя нормально в отношении других обобщенных сил, как то следует из теоремы Нернста. Полагая $\left(\frac{\partial H}{\partial B}\right)_{s,v}\to\infty$ (сверхдиамагнетики) или $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{S,B}\to\infty$ (гипотетическое состояние при p_{max} [4—6]) получаем:

$$\left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{T,p},\ \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_{T,H};\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{p,H}\to 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H}=\frac{c_{pH}}{T};\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H};\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,H};\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,H}\ \text{конечны}.$$

Экспериментальные данные в большинстве случаев подтверждают правильность этих выводов. Для некоторого предельного p

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{T,H};\ \left(\frac{\partial B}{\partial p}\right)_{T,H};\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial v}{\partial H}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p,H}\to 0.$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H}=\frac{T}{c_{p,H}};\ \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial B}{\partial H}\right)_{T,p};\ \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_{p,H}\ \text{конечны.}$$

Сравнение второго ряда значений $\left(\frac{\partial x_i}{\partial X_j}\right)_{XiX_j}$ с их значениями в случае $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)\to\infty$ показывает, что, вопреки мнению Поланьи [4] и Льюиса [5], свойства вещества при $T\to 0$ и предельных p различны.

Разобранные примеры показывают, что предлагаемая теорема является совершенно общей и применима для получения сведений о свойствах вещества в любом сверхсостоянии.

ВЫВОДЫ

1. Высказано предположение о возможности существования предельно устойчивых систем, для которых детерминант, составленный из вторых производных термодинамических координат $x_{i,j}$ по силам X_i, X_j, стремится к нулю.

2. Предельно устойчивые состояния, существование которых вытекает из первого предположения, совпадают с состоянием вещества при $T = 0$, сверхдиамагнетиками и состоянием при предельно больших давлениях. Совпадение свойств во всех трех случаях не является полным.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
7.IV. 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, № 2, 89.
2. В. К. Семенченко, Моск. ин-т цветн. металлов и золота, Научные труды, № 30, 37, М., 1957.
3. В. К. Семенченко, Применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. III, Изд. МОПИ, М., 1956.
4. Polany, Verhandl. d. Deutsch. Phis. Ges. 15, 156 (1913).
5. Г. Н. Льюис и М. Ренделл, Химическая термодинамика, Химиздат, М., 1936, стр. 368.
6. А. Ф. Капустинский, Докл. АН СССР 48, 263 (1945).

В. Ф. МИРОНОВ и Л. А. ЛЕЙТЕС

О СТРОЕНИИ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ ГИДРИДСИЛАНОВ С ТРИХЛОРЭТИЛЕНОМ

В 1949 г. Агри [1] установил, что при пропускании смеси трихлорсилана с трихлорэтиленом через нагретую до 600° кварцевую трубку образуется с хорошим выходом вещество, которому он приписал строение α, β-дихлорвинилтрихлорсилана ($Cl_3SiCCl = CHCl$). Однако Вагнер и Пайнес [2] на основании сравнения констант имеющихся у них α, β- и β,β-дихлорвинилтрихлорсиланов (путь синтеза которых они не сообщили) с константами вещества Агри пришли к выводу, что строение последнего соответствует все же β,β-дихлорвинилтрихлорсилану ($Cl_3SiCH = CCl_2$). В 1952 г. Агри [3] после тщательного исследования согласился с мнением Вагнера и Пайнеса. Тем не менее в 1953 г. появилось сообщение Мурата [4], который снял спектр комбинационного рассеяния света (КРС) и электронную дифракцию паров вещества, полученного по Агри, и пришел к выводу, что это вещество все же имеет строение α,β-дихлорвинилтрихлорсилана. Таким образом, строение вещества, образующегося при высокотемпературной конденсации трихлорсилана с трихлорэтиленом, оставалось спорным, так же как естественно и строение веществ, образующихся при конденсации метил- и этилдихлорсиланов с трихлорэтиленом в аналогичных условиях [5].

Чтобы окончательно решить вопрос о строении этих соединений, в настоящей работе был предпринят ряд синтезов по схеме 1 и 2 и изучены спектры КРС полученных соединений.

$$\text{А: } CHCl{=}CCl_2 \xrightarrow{HSiCl_3} Cl_3SiCH{=}CCl_2\ (I) \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH{=}CCl_2\ (III)$$

$$\text{Б: } CHCl{=}CCl_2 \xrightarrow{CH_3Cl_2SiH} CH_3Cl_2SiCH{=}CCl_2\ (II) \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH{=}CCl_2\ (III)$$

Схема 1

$$Cl_3SiCH{=}CHCl \xrightarrow{Cl_2} Cl_3SiCHClCHCl_2 \xrightarrow{-HCl} Cl_3SiCCl{=}CHCl\ (IV) \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCCl{=}CHCl\ (V)$$

$$Cl_3SiCCl{=}CH_2 \xrightarrow{Cl_2} Cl_3SiCCl_2CHCl \not\xrightarrow{-HCl} (IV)$$

Схема 2

Из экспериментальной части можно сделать заключение, что соединения (III и V), полученные по схеме 1 и 2, являются совершенно различными. Однако попытка отщепить HCl от Cl_3SiCCl_2CHCl, чтобы получить несомненный α,β-дихлорвинилтрихлорсилан, окончилась неудачно (образуется лишь $SiCl_4$ и $Cl_2C = CH$). Правда, константы α,β- и β,β-дихлорвинилтрихлорсиланов (IV, I) хорошо совпадают с константами таковых, приведенными в литературе [2], тем не менее мы обратились к анализу их спектров КРС.

Спектр соединения (I), полученного, по Агри, совпадает со спектром, опубликованным Мурата [4], однако в нашем спектре наблюдается ряд слабых линий (например, 1770, 2148 *см*$^{-1}$), отсутствующих в спектре Мурата и скорее всего принадлежащих примеси. Спектр $(CH_3)_3SiCH = CCl_2$, полученного по пути А, в отличие от спектра этого же соединения, полученного по пути Б, содержит линию 2110 *см*$^{-1}$, также, вероятно, обусловленную какой-то примесью. Следует отметить, что $(CH_3)_3SiCH = CCl_2$, полученный по пути А и по пути Б, имея одинаковые температуры кипения и n_D^{20}, различается и по d_4^{20}. Анализ спектров КРС соединений (I, III, IV и V) подтверждает приписываемое им строение. Обычно валентному колебанию связи CH в группе $=C(H)-C\lessgtr$ соответствует частота 3045 *см*$^{-1}$ [6]. При замене $\gtrless C$ на $Si\lessgtr$ эта частота понижается, и в спектре $(CH_3)_3SiCH = CCl_2$ νCH в группе $=C(H)-Si\lessgtr$ равна 2995 *см*$^{-1}$. Замена $(CH_3)_3Si$ — на $Cl_3Si\lessgtr$ должна повысить эту частоту вследствие индукционного эффекта атомов хлора, что мы и наблюдаем в спектре $Cl_3SiCH = CCl_2$ (3022 *см*$^{-1}$). Для (IV и V) следует ожидать, что частота валентного колебания CH в группе $=C(H)-Cl$ будет повышена до 3040—3080 *см*$^{-1}$ за счет влияния атома хлора [6] и что при переходе от $Cl_3Si - CCl = CHCl$ к $(CH_3)_3Si - CCl = CHCl$ она не должна заметно изменить своей величины, так как природа сильных групп здесь уже не сказывается*. Действительно, как в спектре (IV), так и в спектре (V) наблюдается частота 3060 *см*$^{-1}$.

Обращает на себя внимание тот факт, что в спектрах веществ (IV и V) имеются по две частоты в области колебаний кратной связи, а в спектре (V) — также и в области полносимметричных колебаний Si — C (592 и 629 *см*$^{-1}$) и деформационных колебаний CH (1242 и 1252 *см*$^{-1}$). Это расщепление частот может указывать на цис- транс- или поворотную изомерию. Вопрос о наличии поворотных изомеров у спектра (I) пока не может быть решен однозначно, так как вторая частота колебания C = C в спектре (I) (1610 *см*$^{-1}$), отсутствующая в спектре Мурата [4], может быть обусловлена примесью.

---

* См. например, спектры $(CH_3)_3SiC(CH_3) = CHCl$ и $Cl_3Si\,C(CH_3) = CHCl$, где в обоих случаях ν CH в группе = CHCl равна 3071 *см*$^{-1}$ [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ββ-Дихлорвинилтрихлорсилан $Cl_2C{=}CHSiCl_3$ (I). Смесь, состоящая из 135 *г* трихлорсилана и 131 *г* трихлорэтилена, пропущена в течение 4 час. через стеклянную трубку (длина 300 *мм*, диаметр 20 *мм*), нагретую до 570°. Перегонкой конденсата на колонке выделено 130 *г* трихлорэтилена и 71,5 *г* ββ-дихлорвинилтрихлорсилана; т. кип. 162,5° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 1,5523; найдено *MR* 43,24; вычислено *MR* 43,01. Выход 31 или 62% на вошедший в реакцию трихлорэтилен. Литературные данные [1,2]: т. кип. 159° (729 *мм*): n_D^{20} 1,4942; т. кип. 162,5—163° (750 *мм*); n_D^{20} 1,4942; d_4^{20} 1,54.

Δν, *см*⁻¹: 149 (3), 186 (6), 208 (3), 284 (2), 295 (5), 358 (9), 493 (10), 587 (2ш), 630 (3), 790 (0), 810 (1), 1215 (4), 1555 (10), 1610 (2), 1770 (2ш), 2148 (3), 2870 (0), 3022 (4).

β,β-Дихлорвинилтриметилсилан $Cl_2C = CHSi(CH_3)_3$ (III). К CH_3MgCl, полученному из 30 *г* магния в 0,7 *л* эфира, добавлено 60 *г* β,β-дихлорвинилтрихлорсилана. После 5 час. кипячения содержимое колбы разложено водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушен $CaCl_2$. После отгонки эфира перегонкой остатка на колонке выделено 30 *г* β,β-дихлорвинилтриметилсилана; т. кип. 143° (758 *мм*); n_D^{20} 1,4585; d_4^{20} 1,0308; найдено *MR* 44,82; вычислен *MR* 44,12. Литературные данные [5]: т. кип. 143,3° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4605, d_4^{20} 1,038.

Δν, *см*⁻¹: 149 (1), 185 (3ш), 211 (7ш), 241 (3ш), 295 (4), 364 (7), 481 (4), 595 (8), 621 (10), 699 (4), 728 (3), 760 (2ш), 843 (1ш), 1132 (2ш), 1192 (1), 1207 (4), 1251 (2), 1263 (2), 1321 (1), 1382 (0), 1414 (3ш), 1559 (10ш), 2110 (3), 2902 (10), 2963 (8), 2995 (3).

Спектры КРС получены на приборе ИСП-51 со средней камерой. Интенсивности приведены в 10-балльной визуальной шкале.

α, β,β-Трихлорэтилтрихлорсилан $Cl_2CHClCHSiCl_3$. Через 208 *г* β-хлорвинилтрихлорсилана барботируется в течение 6 час. хлор из баллона. Саморазогревание наступает периодически. После достижения прироста веса в 87 *г* содержимое колбы разогнано под вакуумом. Получено 270 *г* α,β,β-трихлорэтилтрихлорсилана; т. кип. 117° (20 *мм*); n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 1,6508: найдено *MR* 47,96; вычислено *MR* 48,32; выход 95,5%.

α,β-Дихлорвинилтрихлорсилан $ClCH = CClSiCl_3$ (IV). Из 1 *л* колбы Фаворского перегоняется смесь, состоящая из 270 *г* α,β,β-трихлорэтилтрихлорсилана и 160 *г* диэтиланилина. Вначале наблюдается сильное саморазогревание, потребовавшее охлаждения. Далее конденсат перегоняется в области 150—160°, ректификация его на колонке приводит к получению 40 *мл* $SiCl_4$ и 80 *г* α,β-дихлорвинилтрихлорсилана; т. кип. 163,5° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,5597; найдено *MR* 43,15; вычислено *MR* 43,01; выход 34,4%. Литературные данные [2]: 163,5—164° (750 *мм*), n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,56.

Δν, *см*⁻¹: 145 (2), 170 (6), 201 (5), 254 (5), 315 (0), 339 (10), 371 (1), 471 (1), 507 (8), 605 (2ш), 622 (4ш), 703 (0ш), 825 (2ш. дв.), 970 (0ш), 1110 (0ш), 1256 (5), 1553 (10), 1656 (1), 2871 (1ш), 3061 (3).

α,β-Дихлорвинилтриметилсилан $ClCH = ClCSi(CH_3)_3$ (V). К CH_3MgCl, полученному из 30 *г* магния, добавлено 67 *г* α,β-дихлорвинилтрихлорсилана. После обычных обработок выделено 28,8 *г* α,β-дихлорвинилтриметилсилана; т. кип. 157,5° (763,5 *мм*); n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 1,0634; найдено *MR* 44,09; вычислено *MR* 44,12; выход 58,5%.

Δν, *см*⁻¹: 148 (1), 177 (2), 201 (8), 213(8), 268 (5), 314 (0), 342 (7), 472 (2), 592 (10), 629 (10), 697 (4ш), 751 (3ш), 787 (3ш), 846 (2ш), 930 (1ш), 1137 (2ш), 1195 (2ш), 1242 (4), 1252 (4), 1317 (1ш), 1379 (0), 1407 (3), 1556 (3ш), 1581 (3ш), 2901 (10), 2962 (10), 3060 (2).

α-Хлорвинилтрихлорсилан $CH_2 = ClCSiCl_3$. Из 0,5 *л* колбы Фаворского перегоняется смесь, состоящая из 318 *г* α, β-дихлорэтилтрихлорсилана и 15 *г* пиперидина. За 2 часа собран конденсат, выкипающий в области 120—130°. Перегонка конденсата на колонке дала 36 *г* $SiCl_4$, 180 *г* α-хлорвинилтрихлорсилана; т. кип. 124—125°; выход 67 или 77% на вошедший в реакцию дихлорэтилтрихлорсилан, которого возвращено назад 40 *г*.

ВЫВОДЫ

При высокотемпературной конденсации кремнехлороформа с трихлорэтиленом образуется β,β-, а не α,β-дихлорвинилтрихлорсилан, как это утверждает Мурата [4].

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
20.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Agre, J. Amer. Chem. Soc. 71, 300 (1949).
2. G. H. Wagner, A. N. Pines, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3567 (1949).
3. C. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
4. H. Murata, J. Chem. Phys. 21, 181 (1953).
5. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Команич, Изв. АН СССР Отд. хим. н. 1957, № 11, 1393.
6. H. Gerding, H. G. Haring, Recueil trav. chim. 74, 957 (1955).
7. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, № 9, 1091.

С. Л. КИПЕРМАН

О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ СВЯЗЕЙ ИЗ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ АДСОРБЦИОННЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Наряду с существующими кинетическими методами [1,2] величины энергий, возникающих в ходе гетерогенных каталитических реакций связей между активными местами поверхности катализаторов K и реагирующими элементами A, B..... органических соединений, могут быть определены и из значений относительных адсорбционных коэффициентов, получаемых из кинетических данных. Теплота адсорбции λ соединения AB на реакционноспособных участках поверхности катализатора в ходе реакции выразится через энергии связей Q_{A-B}, Q_{A-K}, Q_{B-K} следующим образом:

$$\lambda = -\rho Q_{A-B} + Q_{A-K} + Q_{B-K}, \tag{1}$$

где A—K и B—K обозначают возникающие в реакции связи с поверхностью катализатора; ρ — коэффициент, показывающий долю полного разрыва исходной связи, необходимую для образования активированного комплекса. Символы A, B... могут означать любые элементы — водород, углерод, кислород, азот и другие, входящие в разных соотношениях в данное соединение. При полном разрыве исходных связей коэффициент разрыва $\rho = 1$, однако в общем случае, согласно мультиплетной теории катализа, следует учитывать и возможность неполного разрыва исходных связей, т. е. $\rho \leqslant 1$.

Величинам относительных адсорбционных коэффициентов отвечают находимые из них те или иные значения разностей теплот адсорбции $\Delta\lambda$ продуктов реакции и исходного вещества или посторонних веществ, присутствующих в реакционной системе, и исходного вещества. Величины разностей теплот адсорбции на реакционноспособных местах поверхности катализатора и энергий связей оказываются связанными простыми соотношениями, так как одноименные энергии связей сокращаются, если коэффициент ρ приблизительно одинаков для разных исходных связей. Так, для дегидрогенизации углеводородов, спиртов или аминов величина $\Delta\lambda$ органических продуктов реакции и исходных веществ выразится соотношением

$$\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = \rho\Sigma(\pm Q_{A-B}) - 2Q_{H-K} \tag{2}$$

[$\Sigma(\pm Q_{A-B})$ — сумма табличных значений энергий разрыва исходных связей], дающим возможность определить энергию связи активных мест поверхности катализатора с водородом. Аналогично, для дегидрогенизации углеводородов или дегидратации спиртов величина $\Delta\lambda$ неорганических продуктов реакции исходных веществ выразится:

$$\Delta\lambda = \lambda_3 - \lambda_1 = \rho\Sigma(\pm Q_{A-B}) + 2Q_{C-K}, \tag{3}$$

откуда находится энергия связи с углеродом. Для реакций дегидрогенизации спиртов или аминов, $\Delta\lambda$ неорганического продукта реакции — водорода и исходных веществ — позволяет получить сумму энергий связей поверхности катализатора с углеродом и кислородом (для первой реакции) и с углеродом и азотом (для второй реакции); каждую из этих величин в отдельности можно найти, если определить также разности теплот адсорбции вводимого в систему постороннего вещества и исходного вещества, также вычисляемые из соответствующих относительных адсорбционных коэффициентов.

Таким образом, согласно данному методу, для нахождения всех энергий, возникающих в реакции связей достаточно изучения кинетики одной этой реакции в отличие от метода [1], требующего для той же цели изучения кинетики трех разных реакций. В некоторых случаях, например, если один из продуктов реакции не входит в кинетическое уравнение, требуется для нахождения всех энергий связей не одна, а две реакции.

В большинстве рассчитанных случаев, коэффициент разрыва ρ оказывается близким к 0,9. Примеры найденных изложенным методом величин приведены в таблице,

Таблица*

Номер по пор.	Катализатор	ρ	Q_{H-K}, *ккал*		Q_{C-K}, *ккал*		$(Q_{C-K}+Q_{O-K})$, *ккал*	
			из адс. коэфф.	метод [2]	из адс. коэфф.	метод [2]	из адс. коэфф.	метод [2]
1	Ni	0,92	52,2 [3]	50,1 [2]	—	—	74,4	74,4
2	Ni	0,92	50,0 [4]	50,1 [2]	—	—	—	—
3	Pd	0,92	54,1 [5]	53,3 [6]	—	—	—	—
4	Ni	1	—	—	32,2 [7]	32,8 [8]	—	—
5	ZnO	0,90	48,8 [9]	47,7 [6]	—	—	—	—

* Значения соответствующих энергий разрыва связей взяты из работы [10].

которой для сопоставления даны те же величины, вычисленные методом [2] (ссылки таблице указывают на литературные источники).

Как видно из таблицы, величины, находимые данным методом, согласуются с по- учаемыми кинетическим методом [2]. При этом предполагается, что величины $\Delta\lambda$ и $_{A-K}$, получаемые из кинетических данных, характеризуют один и тот же тип хими- еской связи на реакционноспособных участках поверхности катализатора.

ВЫВОДЫ

Предложен метод нахождения величин энергий связей реакционноспособных ест поверхности катализаторов с элементами органических соединений, требующий пределения значений относительных адсорбционных коэффициентов для одной реак- ии.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 16, 793 (1946).
2. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Докл. АН СССР 113, 335 (1957).
3. А. А. Баландин и П. Тетени, Докл. АН СССР 115, 727 (1957).
4. C. Thonon, J. C. Jungers, Bull. Soc. chem. belges 59, 604 (1950).
5. А. А. Баландин и Н. А. Васюнина, Ж. общ. химии 18, 398 (1948).
6. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Ж. физ. химии 33, 828 (1959).
7. А. В. Лозовой и М. К. Дьякова, Ж. общ. химии 7, 2964 (1937).
8. С. Л. Киперман и А. А. Баландин, Ж. физ. химии 33, 2045 (1959).
9. А. Е. Агрономов, Вестн. МГУ, № 2, 109 (1951).
10. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.

Н. Е. ШУЦКЕВЕР, В. А. ШИБНЕВ, М. П. МИЛЛИОНОВА, Т. Д. КОЗАРЕНКО и К. Т. ПОРОШИН

О ДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССАХ В РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ *L*-ПРОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ТРИПЕПТИДОВ

Изучая реакцию поликонденсации эфиров трипептидов, состоящих из глицин двух остатков *L*-пролина, мы обнаружили весьма любопытный факт, что в условиях роведения опыта наряду с полимерами, являющимися нормальными продуктами кон енсационных процессов, имеет место также процесс деструкции линейных полимеров образование циклических дипептидов —дикетопиперазинов. Тоже наблюдается при использовании этиловых эфиров трипептидов, содержащих два остатка глици а и один *L*-пролина [1].

Количество дикетопиперазинов, как оказалось, зависит от количества остатков -пролина и их места в молекуле эфира трипептида, причем в некоторых случаях метиловый эфир глицил-*L*-пролилглицина) количество дикетопиперазина весьма езначительно. В настоящей работе присутствие дикетопиперазинов в продуктах

поликонденсации определялось рентгенографически. Оказалось, что идентификация дикетопиперазинов рентгенографически с последующим их количественным выделением по ранее описанному способу [2] возгонкой в глубоком вакууме особенно чувствительна и удобна из опробованных нами методов. При этом оказалось, что рентгенографический фазовый анализ очень эффективен при определении дикетопиперазинов в самом поликонденсате, когда обычные методы хроматографии мало эффективны.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловые эфиры ди- и трипептидов синтезированы, исходя из *L*-пролина с $[\alpha]_D^{20} = -86$ (С 1,00 в воде), выделенного из желатины [3]. Хроматографирование поликонденсатов проводилось на бумаге ватман «Ленинград», тип Б, в системе вода — бутанол — уксусная кислота (5 : 4 : 1). Рентгенограммы исследуемых веществ и дикетопиперазинов получались по методу Дебая на CuK_α-излучении, монохроматизированном от плоского монокристалла пентаэритрита.

I. Метиловый эфир *L*-пролилглицина (4). Метиловый эфир *L*-пролилглицина получают методом смешанных ангидридов, исходя из карбобензокси-*L*-пролина и метилового эфира глицина. После гидрирования полученного метилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицина над Pd получают сам метиловый эфир *L*-пролилглицина; т. кип. 108—110° ($2{,}4\cdot10^{-5}$ *мм*); n_D^{20} 1,4949.

II. Этиловый эфир *L*-пролилглицина. Этиловый эфир *L*-пролилглицина получен аналогично I, используя этиловый эфир глицина; т кип. 125—130° (при 0,02 *мм*); n_D^{20} 1,4868.

III. Метиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролилглицина. а) К раствору 2,09 *г* карбобензоксиглицина в 10 *мг* $CHCl_3$, содержащего 1,4 *мл* $(CH_3)_3N$, прибавляют при —10—15° 1 *мл* C_2H_5 — OCOCl. Через 30 мин. температуру опускают до —5—3° и выдерживают 10 мин, затем охлаждают до —10—15° и прибавляют охлажденный раствор 1,8 *г* метилового эфира *L*-пролилглицина; при —10—15° выдерживают 30 мин., при 0°—20 мин. и 1,5 часа—при 20°; греют при 50° 10 мин. После прибавления 20 *мл* $CHCl_3$ реакционную массу экстрагируют водой (10 *мл*·1), 1*N* HCl (10 *мл*·1), 0,5 *N* $NaHCO_3$ (10 *мл*·2) и водой (20 *мл*·1). Раствор сушат безводным Na_2SO_4 и упаривают в вакууме, затем растворяют в метаноле, фильтруют от осадка и кипятят с активированным углем 15 мин. После отгонки метанола выделено 3,76 *г* бесцветного твердого вещества; выход 97,5% $[\alpha]_D^{21} = -80$ (С 1,8 в метаноле). Рассчитано для $C_{18}H_{23}N_6O_3$; С 57,3; Н6,12%. Найдено: С 56,6; Н 6,14%.

б) Аналогично, исходя из 7,21 *г* карбобензоксиглицил-*L*-пролина и 2,9 *г* хлоргидрата метилового эфира глицина, получено 8,58 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролилглицина; выход 97,8%; по своей чистоте идентичен продукту, полученному по п. III, а.

IV. Метиловый эфир глицил-*L*-пролилглицина. 3,68 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролилглицина гидрируют в 40 *мл* метанола над Pd в нейтральной среде. После поглощения рассчитанного количества H_2 растворитель упаривают в вакууме при 40—50°; выделяют 2,12 *г* метилового эфира глицил -*L*-пролилглицина в виде колющейся камеди; выход 89,5%; $[\alpha]_D^{22,5} = -110{,}3$ (С 0,5 в $CHCl_3$); $R_f = 0{,}45$. Рассчитано для $C_{10}H_{11}O_4N_3$: С 49,4; Н 7,05%. Найдено: С 49,62; Н 7,02%.

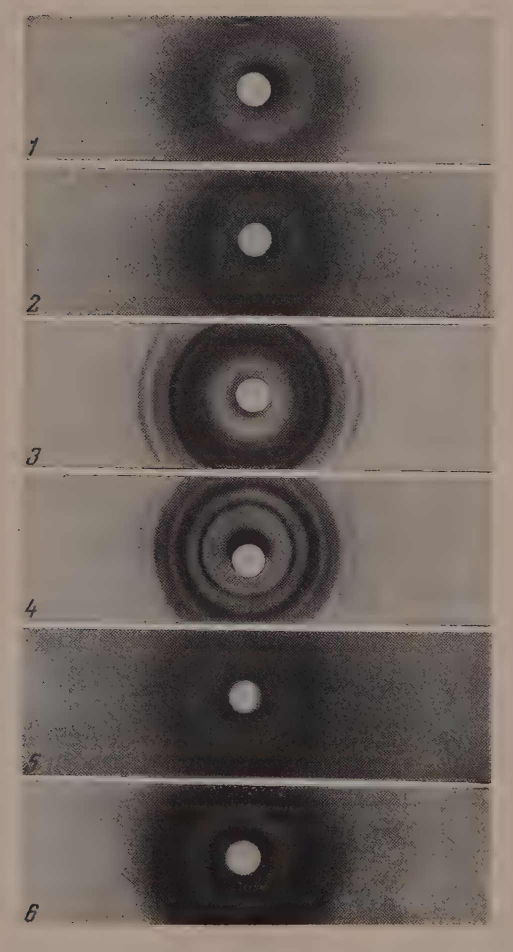
V. Метиловый эфир карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина. Аналогично п. III из 5 *г* карбобензоксилгицил-*L*-пролина, 1,6 *мл* C_2H_5OCOCl и 2,11 *г* метилового эфира *L*-пролина (т. кип. 60,5° при 9 *мм*) получают 6,05 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина; выход 89%; т. пл. 148—149° (из воды). Рассчитано для $C_{21}H_{27}N_4O_7$: С 60,5; Н 6,53; N 10,01%. Найдено: С 60,4; Н 6,51; N 9,91%.

VI. Метиловый эфир глицил-*L*-пролил-*L*-пролина. Аналогично п. IV из 1,21 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролил-*L*-пролина получают 0,81 *г* метилового эфира глицил-*L*-пролил-*L*-пролина в виде сильно гигроскопического бесцветного твердого вещества; выход 98,5%; $R_f = 0{,}408$; $[\alpha]^{20}_D = -123°$ (С 0,6 в $CHCl_3$).

VII. Метиловый эфир карбобензокси-*L*-пролил-*L*-пролилглицина. Аналогично п. III из 3,1 *г* карбобензокси-*L*-пролина и 2,3 *г* метилового эфира *L*-пролилглицина получают 4,72 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-*L*-пролилглицина в виде бесцветной камеди; выход 92%; $[\alpha]_D^{21} = -95{,}8$ (С 2 в CH_3OH). Рассчитано для $C_{21}H_{27}N_3O_6$: С 60,5; Н 6,53%. Найдено: С 60,1; Н 6,41%.

VIII. Метиловый эфир *L*-пролил-*L*-пролилглицина. Аналогично п. IV из 0, 8 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-*L*-пролилглицина с выходом 95,5% получают метиловый эфир *L*-пролил-*L*-пролилглицина в виде гидроскопического масла $[\alpha]_D^{22} = -96{,}5$ (С 0,6 в $CHCl_3$); $R_f = 0{,}494$.

Поликонденсация. Поликонденсация эфиров ди- и трипептидов проводилась 15 час. при 120° и $1{,}6\cdot10^{-3}$ *мм*. При этом во всех случаях, кроме метилового эфира *L*-пролил-*L*-пролилглицина, возгонялся дикетопиперазин *L*-пролилглицина, а в последнем — дикетопиперазин *L*-пролина (таблица). Рентгенографическое исследование продуктов поли-



Фиг. 1. Тип рентгенограммы, даваемой продуктами поликонденсации метилового эфира *L*-пролилглицина, этилового эфира *L*-пролилглицина, метилового эфира глицил-*L*-пролил-*L*-пролина и метилового эфира *L*-пролилглицил-*L*-пролина

Фиг. 2. Рентгенограмма одного из поликонденсатов с дикетопиперазином глицил-*L*-пролина

Фиг. 3. Рентгенограмма дикетопиперазина глицил-*L*-пролина

Фиг. 4. Рентгенограмма дикетопиперазина пролил-*L*-пролина

Фиг. 5. Рентгенограмма продукта поликонденсации метилового эфира *L*-пролил-*L*-пролилглицина

Фиг. 6. Рентгенограмма продукта поликонденсации метилового эфира глицил-*L*-пролилглицина

конденсации дало следующие результаты. Поликонденсаты метилового и этилового эфиров L-полиглицина, метилового эфира глицил-L-пролил-L-пролина и метилового эфира L-пролилглицил-L-пролина дают рентгенограммы типа, приведенного на фиг. 1. Поликонденсат метилового эфира L-пролил-L-пролилглицина дает рентгенограмму, приведенную на фиг. 5. Поликонденсат метилового эфира глицил-L-пролилглицина дает рентгенограмму, приведенную на фиг. 6. На фиг. 3 и 4 приведены дебаеграммы дикетопиперазинов L-пролилглицина и L-пролина, а на фиг. 2 — поликонденсат с включенным дикетопиперазином L-пролилглицина.

Последняя фигура показывает, что рентгенографический фазовый анализ позволяет идентифицировать дикетопиперазины в поликонденсатах и контролировать полноту возгонки дикетопиперазинов с большой степенью чувствительности.

Таблица

Номер по пор.	Соединения	Дикетопиперазин 1-пролилглицина в %	Дикетопиперазин 1-пролил-пролина в %	Поликонденсат. в %
1	Метиловый эфир L-пролилглицина	96,4		3,6
2	Этиловый эфир L-пролилглицина	89		11
3	Метиловый эфир L-пролил-L-пролилглицина		92,2	7,8
4	Метиловый эфир глицил-L-пролилглицина	5,8		94,2
5	Метиловый эфир глицил-L-пролил-L-пролина	29		71
6	Метиловый эфир L-пролилглицил-L-пролина (4)	17,6		82,4

Продолжение таблицы

R_f-поликонденсатов

3	т	0,059	0,122	0,24	0,294	0,483	0,66	
	н	+	+	+	—	—	+	
	и	—	—	+	—	+	—	
4	т	0,107	0,187	0,236	0,287	0,316	0,546	
	н	+	+	+	+	—	—	
	и	+	+	+	+	—	—	
5	т	0,11	0,198	0,262	0,33	0,408	0,477	
	н	+	+	+	+	+	—	
	и	+	+	+	—	+	—	
6	т	0,042	0,089	1,152	0,194	0,252	0,388	0,482
	н	+	+	+	+	+	+	—
	и	—	—	+	+	—	+	—

Примечание: Количество дикетопиперазина и поликонденсата в процентах, образующееся из эфиров при поликонденсации за 15 час. при 120° и $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ *мм*; т — проявление хроматограмм толидином; н — проявление хроматограмм нингидрином; и — проявление хроматограмм изатином; (+) — положительная реакция пятна на реактив; (—) — отрицательная реакция пятна на реактив.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы метиловые эфиры L-пролилглицина, L-пролилглицил-L-пролина, L-пролил-L-пролилглицина, глицил-L-пролил-L-пролина и глицил-L-пролилглицина.
2. Проведена поликонденсация этих эфиров, и полученные поликонденсаты исследованы рентгенографически.

3. Изучена деструкция при поликонденсации метиловых эфиров ди- и трипептидов с образованием в одном случае ангидрид *L*-пролилглицина, в другом — *L*-пролина.

4. Показано, что рентгенографический фазовый анализ очень эффективен при определении дикетопиперазина в самом поликонденсате.

5. Установлена большая прочность пролилпролиновой связи по сравнению с пролилглициновой.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. N. Rudon, P. W. Y. Smith, J. Chem. Soc. 1956, 3642.
2. В. В. Коршак, К. Т. Порошин и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 663.
3. M. Berdmann, J. Biol. Chem. 110, 471 (1935).
4. К. Т. Порошин, В. А. Шибнев и Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 736.

Л. И. ЗАХАРКИН

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА К 1,1-ДИХЛОРАЛКЕНАМ-1 В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

В ряду хлорированных олефинов присоединение формальдегида в присутствии серной кислоты (реакция Принса) изучена для тетрахлорэтилена, трихлорэтилена и хлористого винилидена. Принс [1] при действии формальдегида на тетрахлорэтилен при 80° в присутствии серной кислоты получил $HOCH_2CCl_2COOH$ При реакции трихлорэтилена с формальдегидом и метиловым спиртом образуется метиловый эфир α-хлоракриловой кислоты [2], а хлористый винилиден с формальдегидом дает акриловую кислоту [3]. Нами исследовано действие формальдегида в присутствии серной кислоты на ряд 1,1-дихлоралкенов-1. Было найдено, что присоединение формальдегида к дихлоралкенам проходит в среде концентрированной серной кислоты с образованием соответствующих α-оксиметилкарбоновых кислот по схеме

$$R-CH=CCl_2+HCHO\xrightarrow{H_2SO_4}\underset{\displaystyle\overset{|}{CH_2OH}}{R-CH}-COOH\xrightarrow{CH_3OH}\underset{\displaystyle\overset{|}{CH_2OH}}{R-CH}-COOCH_3$$

Реакция протекает при температуре 20—30°. α-Оксиметилкарбоновые кислоты из реакционной массы выделялись в виде метиловых эфиров. Реакция была проведена с 1,1-дихлорпентеном-1, 1,1-дихлоргептеном-1, 1,1,5-трихлорпентеном-1 и 1,1,7-трихлоргептеном-1. В реакцию с формальдегидом были введены также дихлорвинильные соединения, содержащие карбоксильные группы. В этом случае были получены соответствующие лактоны. γ,γ-Дихлорвинилуксусная кислота при реакции с формальдегидом в среде серной кислоты и последующем действии метиловым спиртом дает метиловый эфир пилозининовой кислоты:

$$CCl_2=CH-CH_2COOH+HCHO\xrightarrow[CH_3OH]{H_2SO_4}\begin{array}{l}CH_2-C-COOCH_3\\ |\qquad\quad |\\ CO\qquad CH_2\\ \quad\diagdown\; O\;\diagup\end{array}$$

Из 3-этил-5,5-дихлорпентен-4-овой кислоты получено производное δ-лактона:

$$CCl_2=CH-CH(C_2H_5)CH_2COOH+HCHO\xrightarrow[CH_3OH]{H_2SO_4}\begin{array}{c}C_2H_5\\ |\\ CH\\ \diagup\quad\diagdown\\ CH_2\qquad CHCOOCH_3\\ |\qquad\qquad |\\ OC\qquad\quad CH_2\\ \diagdown\; O\;\diagup\end{array}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие формальдегида на 1,1,5-трихлорпентен-1. К 150 *г* 93%-ной серной кислоты добавлено 8 *г* воды и затем при охлаждении 10,5 *г* параформа. При температуре 10—15° при перемешивании постепенно прибавлено 41 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1, при этом происходило выделение хлористого водорода. Через 2 часа реакционная смесь постепенно нагрета до 95°. После выдержки при этой температуре в течение 30 мин. смесь охлаждена. Добавлено 70 *мл* воды и 100 *мл* метилового спирта. Реакционная масса нагрета 2 часа на кипящей водяной бане, охлаждена, вылита на лед и тщательно экстрагирована хлороформом. При перегонке в вакууме получено 17,4 *г* метилового эфира α-оксиметил-δ-хлорвалериановой кислоты; т. кип. 103—104° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4641; d_4^{20} 1,1743; найдено *MR* 42,41; вычислено *MR* 42,55. Найдено: С 46,39; 46,39; Н 7,26; 7,32%. $C_7H_{13}O_3Cl$. Вычислено: С 46,54; Н 7,19%.

Смесь 120 *г* серной кислоты, 25 *мл* 30%-ного раствора формалина и 35 *г* 1,1,5-трихлорпентена нагрета при 40—50° при перемешивании в течение 2 час., затем температура постепенно поднята до 70° и под конец до 95°. Добавлено 50 *мл* воды и 100 *мл* метилового спирта. Реакционная масса нагрета на водяной бане в течение 4 час. Получено 2,3 *г* метилового эфира δ-хлорвалериановой кислоты, 16,1 *г* метилового эфира α-оксиметил-δ-хлорвалериановой кислоты и 5,2 *г* фракции с т. кип. 120—205° (2 *мм*), которая ближе не исследовалась.

При действии уксусного ангидрида на α-оксиметильное производное получен с 92%-ным выходом метиловый эфир α-ацетоксиметил-δ-хлорвалериановой кислоты; т. кип. 108—109° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 1,1554; найдено *MR* 51,85; вычислено *MR* 51,94. Найдено: С 48,23; 48,25; Н 6,73; 6,77%. $C_9H_{15}ClO_4$. Вычислено: С 48,54; Н 6,74%

Действие формальдегида на 1,1,7-трихлоргептен-1. Из 40 *г* 1,1,7-трихлоргептена, 8 *г* параформа и 150 *г* серной кислоты, как в случае 1,1,5-трихлорпентена, получено 20,5 *г* метилового эфира α-оксиметил-ω-хлорэнантовой кислоты; т. кип. 124—125° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4672; d_4^{20} 1,1210; найдено *MR* 51,63; вычислено *MR* 51,80. Найдено: С 51,54; 51,30; Н 8,16; 8,03%. $C_9H_{17}ClO_3$. Вычислено: С 51,79; Н 8,15%.

Действие формальдегида на 1,1-дихлорпентен-1. Из 30 *г* 1,1-дихлорпентена, 8 *г* параформа и 40 *мл* серной кислоты, как в случае 1,1,5-трихлорпентена, получено 11,2 *г* метилового эфира α-оксиметилвалериановой кислоты; т. кип. 93—94° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4338; d_4^{20} 1,0139; найдено *MR* 37,49; вычислено *MR* 37,70. Найдено: С 57,73; 57,67; Н 9,72; 9,62%. $C_7H_{14}O_3$. Вычислено: С 57,54; Н 9,58%.

Действие формальдегида на 1,1-дихлоргептен-1. Из 34 *г* 1,1-дихлоргептена, 8 *г* параформа и 100 *г* серной кислоты, как в случае 1,1,5-трихлорпентена, получено 15,8 *г* метилового эфира α-оксиметилэнантовой кислоты; т. кип. 87—88° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9820; найдено *MR* 46,61; вычислено *MR* 46,94. Найдено: С 62,23. 62,35 Н 10,52; 10,59%. $C_9H_{18}O_3$. Вычислено: С 62,07; Н 10,34%.

Ацетоксипроизводное имеет т. кип. 86—87° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4306; d_4^{20} 0,9969; найдено *MR* 56,04; вычислено *MR* 56,30. Найдено: С 61,40; 61,26; Н 9,37; 9,38%. $C_{11}H_{20}O_4$. Вычислено: С 61,11; Н 9,26%.

Действие формальдегида на γ,γ-дихлорвинилуксусную кислоту. Смесь 11 *г* γ,γ-дихлорвинилуксусной кислоты, 3 *г* параформа и 30 *г* серной кислоты перемешивалась при 10—15° до прекращения выделения хлористого водорода. После обработки смеси, как в случае 1,1,5-трихлорпентена, получено 5,2 *г* метилового эфира пилозининовой кислоты; т. кип. 159—160° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4559; d_4^{20} 1,2612; найдено *MR* 31,03; вычислено *MR* 31,02. Найдено: С 50,10; 50,21; Н 5,52; 5,43%. $C_6H_8O_4$. Вычислено: С 50,00; Н 5,55%.

5,5-Дихлор-3-этилпентен-4-овая кислота. 28 *г* 1,1-дихлорпентена-1, 0,2 *г* перекиси бензоила и 38 *г* бромсукцинимида в 50 *мл* четыреххлористого углерода нагреты 2 часа. Получено 36,4 *г* 1,1-дихлор-3-бромпентена-1; т. кип. 79—80° (18 *мм*); n_D^{20} 1,5123; d_4^{20} 1,5377. Найдено: С 27,80; 27,71; Н 3,42; 2,28%. $C_5H_7BrCl_2$. Вычислено: С 27,52; Н 3,21%.

Раствор 25 *г* 1,1-дихлор-3-бромпентена-1 и натрмалонового эфира (из 32 *г* малонового эфира) в 70 *мл* абсолютного спирта нагрет в течение 3 час. Получено 28,6 *г* этилового эфира 3-этил-2-карбэтоксипентен-4-овой кислоты; т. кип. 159—160° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4635; d_4^{20} 1,1652. Найдено: С 48,36; 48,14; Н 6,06; 6,07%. $C_{12}H_{18}Cl_2O_4$. Вычислено: С 48,48; Н 6,06%.

При гидролизе полученного эфира смесью соляной и уксусной кислот с 95%-ным выходом получена 1,1-дихлор-3-этилпентен-4-овая кислота; т. кип. 113—114° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4827; d_4^{20} 1,2422. Найдено: С 42,55; 42,56; Н 5,10; 5,23%. $C_7H_{10}Cl_2O_2$. Вычислено С 42,64; Н 5,07%.

Действие формальдегида на 1,1-дихлор-3-этилпентен-4-овую кислоту. Из 14 *г* дихлорэтилпентеновой кислоты, 3 *г* параформа и 40 *г* серной кислоты, как в случае

1,1,5-трихлорпентена, получено 8,3 *г* β-этил-γ-карбометокси-δ-валеролактона; т. кип. 127—128° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4600; d_4^{20} 1,1402; найдено *MR* 44,87; вычислено *MR* 44,68. Найдено: С 58,11; 58,24; Н 7,70; 7,58%. $C_9H_{14}O_4$. Вычислено: С 58,06; Н 7,52%.

ВЫВОДЫ

При действии формальдегида в среде концентрированной серной кислоты на 1,1-дихлоралкены-1 образуются соответствующие α-оксиметилкарбоновые кислоты.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Prins, Recueil. trav. Chim. 51, 469 (1932).
2. A. Roberts, Амер. пат. 2379104; Chem. Abstrs. 39, 4621 (1945).
3. N. Short, Амер. пат. 2408889; Chem. Abstrs. 41, 773 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 11

ХРОНИКА

ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОВОДИМЫЕ В КИТАЙСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКЕ В ОБЛАСТИ ХИМИИ СИЛИКАТОВ

Наша делегация в составе 5 человек (Н. А. Торопов, Э. К. Келер, И. А. Бондарь, Е. А. Антонова и Л. Г. Щербакова) имела своей задачей изучить постановку теоретических и прикладных научно-исследовательских работ в КНР в области силикатов и выявить направления и объем дальнейших совместных работ по силикатам, проводимых институтами АН СССР и АН КНР. Делегация пробыла в Китае с 4 января по 20 февраля 1959 г. и ознакомилась с деятельностью 4 академических, 6 отраслевых институтов, 5 вузов и 12 промышленных предприятий в Пекине, Шанхае, Нанкине и Кантоне.

Правительство КНР уделяет большое внимание созданию материальной базы для научных работ в области силикатов. За последние годы в широком масштабе ведется строительство новых отраслевых институтов силикатного профиля, а в 1959 г. в Шанхае организован Институт химии и технологии силикатов Академии наук КНР. Особо следует отметить создание при всех институтах, а также при силикатных кафедрах втузов больших и хорошо оснащенных опытных заводов. Значительные средства, в том числе и на импорт, вкладываются в оснащение институтов и учебных лабораторий современным научным и техническим оборудованием. Китайская Народная Республика располагает квалифицированными, хорошо подготовленными в своей области кадрами руководящих работников-силикатчиков. Принимаются меры к быстрейшему созданию квалифицированного среднего состава научных работников и вспомогательных научно-технических кадров.

Работа всей сети силикатных научно-исследовательских учреждений Китая направлена была до сих пор на решение практических задач промышленности. Наряду с совершенствованием существующей технологии большая работа проведена институтами, и в первую очередь академическими, в области разработки и освоения производства ряда новых, не существовавших ранее в Китае материалов, таких, как стекловолокно, стеклопласты, эффективные теплоизоляционные материалы, технические и оптические стекла, кварцевое стекло, радиокерамика, высокоогнеупорные материалы, специальные быстротвердеющие высокопрочные, жароупорные и другие цементы и бетоны и т. п.

Особого внимания заслуживает успешное решение проблемы основных сводов мартеновских печей, для которых разработана технология производства и изучены свойства периклазовых высокоогнеупоров на шпинельной связке. Производство обеспечено сырьевыми ресурсами Китая. Успешно решаются вопросы футеровки днищ бессемеровских конвертеров известковыми огнеупорами, организовано производство высокоглиноземистого доменного кирпича, достигнута высокая стойкость футеровки сталеразливочных ковшей с применением высокоглиноземистых набивных масс на базе диаспорового сырья. Организовано производство высококачественных литых корундо-муллитовых огнеупоров и огнеупоров из кварцевого стекла для ванных печей стекольной промышленности.

Широко поставлено исследование и организуется производство стекловолокна, стеклотканей и на этой базе — стеклопластов различного назначения; ведутся также опыты по применению стекловолокна для армирования бетона. Получены стекла, которые после кристаллизации имеют высокую диэлектрическую проницаемость, а также закристаллизованные стекла с высокой прочностью на растяжение. Начато широкое внедрение в производство разработанных институтами высокопрочных каменных масс для изготовления различных керамических деталей машин (насосы, краны, ленточные прессы, корпуса электродвигателей и пр.) взамен металлических. В области корундового режущего инструмента представляет интерес предложенная Институтом металлургии и керамики добавка к глинозему небольших количеств (до 1%) металлического железа или кобальта, что значительно повышает термическую стойкость резцов и их ударную вязкость. Заслуживают внимания и использования в нашей промышленности некоторые особенности отлично поставленного в КНР производства эмалированных хозяйственных изделий и химической аппаратуры. Характерным для работы институтов является доведение исследований до промышленного внедрения, чему в значительной мере способствует упомянутое наличие у всех институтов собственных опытных заводов.

Теоретические работы по силикатам в КНР только еще начинают развертываться. Однако можно с уверенностью сказать, что в Китае имеются уже сейчас все данные для выполнения полноценных, серьезных научно-теоретических исследований по силикатам. План работ вновь созданного Института химии и технологии силикатов АН КНР на ближайшие годы содержит ряд таких исследований. Так, намечена большая программа работ с привлечением новейших методов по глубокому изучению процессов разрушения доменных огнеупоров фторсодержащими шлаками, исследованию физико-химических процессов в соответствующих системах и развитию работ в области минералогии фторсодержащих соединений.

В ряде институтов КНР намечена большая программа работ по изучению свойств редких и рассеянных элементов и использованию их в различных отраслях промышленности. Ведется подготовка к получению в ближайшее время значительных количеств редкоземельных элементов. Получен ряд спектрально чистых окислов (Er_2O_3, La_2O_3, CeO_2, Y_2O_3, Yb_2O_3, Pr_6O_{11}, Nd_2O_3 и др.). Начаты работы по изучению природы минералов редкоземельных элементов, кристаллизующихся в доменных фторсодержащих шлаках. Предполагается изучение тонкой структуры, электрических и других физических свойств кристаллизующихся в шлаках фаз, содержащих редкие земли. Начаты работы по получению и изучению свойств сверхтугоплавких материалов, таких, как нитриды, сульфиды и бориды редкоземельных элементов. Начаты также работы по изучению влияния редкоземельных окислов на кристаллизационную способность стекол в некоторых специальных системах, их химическую стойкость и способность защищать от радиоактивных излучений. В Институте физики налажены работы по выращиванию монокристаллов некоторых комплексных соединений с парамагнитными свойствами; в Институте химии и технологии силикатов начато обширное систематическое изучение поведения минералов слоистой структуры, при нагревании и т. д.

Поездка делегации была использована для обсуждения результатов совместно проводившихся работ в области влияния фторсодержащих шлаков на огнеупоры в доменном процессе, для чего в Шанхае был организован двухдневный научный коллоквиум, на котором было заслушано и обсуждено 2 доклада китайских ученых Го Чжу-хун и Тан Хао-жан и 3 доклада членов делегации И. А. Бондарь и Е. А. Антоновой.

Отдельное заседание Совета Института химии и технологии силикатов АН КНР совместно с делегацией было посвящено обсуждению перспективных планов работы института и выявлению направлений дальнейших совместных его работ с Институтом химии силикатов АН СССР. В результате обсуждения было достигнуто соглашение о развитии совместных работ в области использования редких и рассеянных элементов в силикатных производствах. Делегацией уточнены в КНР программы работ 5 китайских аспирантов, проходящих аспирантуру в Институте химии силикатов АН СССР.

За период пребывания в КНР членами делегации было сделано 15 научных докладов в институтах и Научно-техническом обществе силикатчиков, а также даны многочисленные консультации сотрудникам институтов и предприятий по различным специальным вопросам

Н. А. Торопов и Э. К. Келер

СОВЕЩАНИЕ ПО ГИДРОСИЛИКАТАМ КАЛЬЦИЯ

27 мая 1959 г. в Институте химии силикатов АН СССР состоялась дискуссия по гидросиликатам кальция. Начало этой дискуссии было положено докладами Н. В Белова и Н. А. Торопова, Х. С. Никогосяна и А. И. Бойковой, поставленными на Федоровской сессии по кристаллографии, проходившей 21—27 мая 1959 г. в Ленинграде.

Н. В. Беловым были высказаны интересные соображения, касающиеся структур гидросиликатов кальция. Это минералы, имеющие немаловажное значение в химии цемента и автоклавных продуктов. Н. В. Белов подчеркнул, что основной особенностью большинства структур названных минералов является наличие цепочек, возникающих при сдвоении волластонитовых и имеющих формулу $[Si_6O_{17}]^{10-}_{\infty}$. Подобные цепочки носят название ксонотлитовых по названию минерала, в котором они найдены впервые. В гидросиликатах кальция ксонотлитовые цепочки фигурируют либо в неизмененном виде (ксонотлит, фошагит, гиллебрандит, лохэйнортовский тоберморит), либо конденсируются в сетки (окенит, тоберморит).

В докладе Н. А. Торопова, Х. С. Никогосяна и А. И. Бойковой сообщалось о кристаллооптическом и рентгенографическом изучении продуктов обезвоживания гиллебрандита. При удалении воды из структуры гиллебрандита происходит эндотермическая реакция при температурах примерно 520—650°. В узком температурном интервале 520—540° в образцах природного и синтетического гиллебрандита авторами было обнаружено образование аморфного продукта. Выше указанного температурного интервала имеет место образование β-$2CaO \cdot SiO_2$. Аморфизация при удалении конституционной воды является часто признаком слоистой структуры минерала. Как показали Н. В. Белов и Х. С. Мамедов, между структурой гиллебрандита и β-$2CaO \cdot SiO_2$ нет ничего общего. При образовании β-$2CaO \cdot SiO_2$ периодичность ни в каком направлении не сохраняется, и такой переход не может происходить без

промежуточного аморфного состояния, что и было показано экспериментально Н. А. Тороповым, Х. С. Никогосяном и А. И. Бойковой.

Дискуссия в Институте химии силикатов началась с доклада Х. Ф. В. Тейлора (Абердин, Шотландия) об упорядоченных переходах в химии силикатов кальция. На примере переходов ксонотлит — волластонит, фошагит — волластонит 9,35 Å — тоберморит — волластонит в температурном интервале 700—900° Х. Ф. В. Тейлор показал, что наиболее устойчивыми частями структуры являются те части, которые основываются на атомах или ионах Ca и O. Si — O-связи, на основании представлений Х. Ф. В. Тейлора, являются относительно неустойчивыми. Процесс, по-видимому, происходит с перемещением (миграцией) атомов или ионов Si из одного тетраэдра в соседний. Это сопровождается разрушением и перестройкой как SiO_4-тетраэдров, так и более сложных силикатных анионов, таких как цепи.

Х. С. Мамедов в своем докладе развил взгляды на структуру гидросиликатов кальция. Он остановился на продуктах конденсации кремнекислородных радикалов и их систематике Х. С. Мамедовым была высказана интересная точка зрения на вяжущие свойства гидросиликатов кальция в свете структурных представлений. Вяжущими свойствами обладают те гидросиликаты кальция, которые обладают периодом 7,2 Å.

В результате дискуссии было установлено, что явление возникновения промежуточных аморфных фаз при дегидратации слоистых гидросиликатов в основном определяются природой структурного катиона. Так, в случае дегидратации Mg-гидросиликатов аморфные фазы не наблюдаются; в случае Ca-гидросиликатов их образование несомненно. По мнению участников совещания, для решения основных проблем природы связи гидроксильных групп в структурах гидросиликатов кальция необходимо усилить исследования инфракрасных спектров этих соединений.

В дискуссии принимали участие: академик Н. В. Белов, проф. Дж. Бернал (Англия), доктор Х. Ф. В Тейлор (Шотландия, Абердин), проф. Н. А. Торопов, доктор Ф. Либау (ГДР, Берлин), доктор К. Дорнбергер (ГДР, Берлин), доктор Г. Донней (США, Вашингтон), канд. геолого-минер наук Х. С. Мамедов (Баку), канд хим. наук А. И. Бойкова, научн. сотр. Института химии силикатов Я. И. Рыскин и др.

Н. А. Торопов и А. И. Бойкова

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

CHRONICLE



Цена 15 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	271—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ **в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.**

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»